

THESE DE DOCTEUR-INGENIEUR ES SCIENCES PHYSIQUE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES

DE PARIS

par

M. François de CHAMPS de SAINT LEGER

pour obtenir

le grade de Docteur-Ingénieur

Sujet de la Thèse: ETUDE DE LA TRANSPOSITION ALLYLIQUE ET DE QUELQUES
PROPRIETES DE CETONES $\alpha\beta$ ETHYLENIQUES $\gamma\gamma\gamma$ TRICHLOREES

Soutenue le 31 Octobre 1970 devant la Commission

composée de : Président M. MAITTE

Examineurs MM. J. NORMANT
P. MASTAGLI

N° d'enregistrement
au C.N.R.S. :

THÈSE DE DOCTEUR-INGENIEUR ES SCIENCES PHYSIQUE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES
DE PARIS

par

M. François de CHAMPS de SAINT LEGER

pour obtenir

le grade de Docteur-Ingénieur

Sujet de la Thèse: ETUDE DE LA TRANSPOSITION ALLYLIQUE ET DE QUELQUES
PROPRIETES DE CETONES $\alpha\beta$ ETHYLENIQUES $\gamma\gamma\gamma$ TRICHLOREES

Soutenue le 31 Octobre 1970 devant la Commission

composée de : Président M. MAITTE

Examineurs MM. J. NORMANT
P. MASTAGLI

THÈSE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

présentée à

LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE PARIS

par

M. François de CHAMPS de SAINT LÉGER



ÉTUDE DE LA TRANSMISSION DE LA CHALEUR ET DE LA LUMIÈRE
DANS LES MÉTIERS DE TISSAGE - ÉTUDE DE LA TRANSMISSION DE LA CHALEUR ET DE LA LUMIÈRE

Président de la Commission : M. MAITTE
Examinateurs : M. J. HONNANT, M. MASTAGLIA

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

9, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V*

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3^e Cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - P

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : DOCTEUR-INGENIEUR

THESE DE : /

Nom : de CHAMPS de SAINT LEGER

Prénoms : François

Né (e) le 27 Septembre 1943 à PARIS Dép^t Seine

SUJETS

1^{ère} THESE : " Etude de la transposition allylique de cétones α β
éthyléniques α γ trichlorées."

2^e THESE (Propositions faites par la Faculté) :

Vu et approuvé

Paris, le 12 Janvier 1971

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris



Vu et permis d'imprimer

Paris, le

Le Recteur de l'Académie
de Paris

L. Gauthier

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Ecole Supérieure de Chimie Organique et Minérale, sous la direction du Professeur P. MASTAGLI ; celui-ci a su encourager en nous le goût de la recherche tout en nous guidant de ses conseils ; qu'il trouve ici l'expression de notre reconnaissant attachement.

Nous remercions Monsieur le Professeur P. MAITTE de l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de cette thèse.

Monsieur le Professeur J. NORMANT a bien voulu faire partie du Jury, nous l'en remercions vivement.

Enfin nous tenons à remercier tous ceux et celles qui ont contribué à bien des titres à la bonne marche de ce travail ; que Mademoiselle P. LAMBERT soit particulièrement remerciée.

PLAN

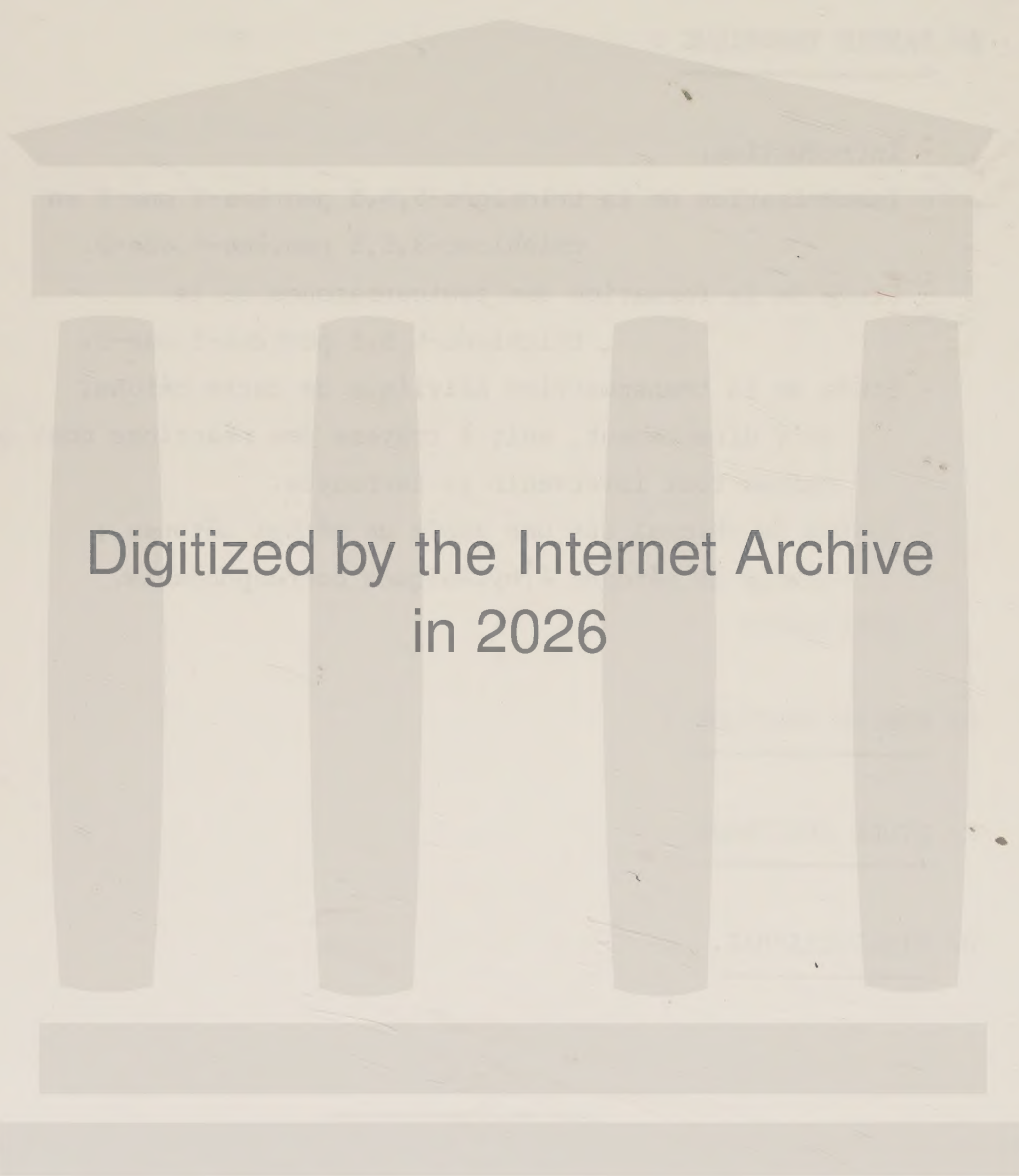
A/ PARTIE THEORIQUE :

- Introduction.
- Isomèrisation de la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 en
trichloro-3,5,5 pentène-4 one-2.
- Etude de la formation des semicarbazones de la
trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2.
- Etude de la transposition allylique de cette cétone,
soit directement, soit à travers des réactions dont cer-
taines font intervenir le carbonyle.
- Action du chloral sur une série de méthyl cétones ;
cétols et cétones éthyléniques correspondants.
- Conclusion

B/ PARTIE PRATIQUE :

C/ ETUDE SPECTRALE :

D/ BIBLIOGRAPHIE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550221_0008

PARTIE
THEORIQUE

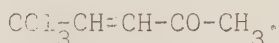
INTRODUCTION

Les groupements du type : $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}-$ sont particulièrement sujets à une transposition 1-3, appelée transposition allylique :



De nombreux auteurs, dont Kirrmann (1), Kundinger (2) Nesmejanov (3) sur des $\alpha\alpha\alpha$ trichloropropènes et butènes, Colonge (4) sur des éthyléniques trichlorés supérieurs, Le Coq et Levas (5) sur le trichloro-4,4,4 crotonaldéhyde, et Hirigoyen (6) sur la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2, mentionnent et étudient cette transposition et les réactions dans lesquelles elle se manifeste.

Nous avons tenté d'approfondir la connaissance de ce phénomène dans des réactions mettant en jeu un carbonyle cétonique, conjugué avec la liaison éthylénique, de la forme : $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CO}-\text{R}_2$, dont le premier terme est la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 :



Nous rappelons ici les principaux résultats obtenus par les auteurs précédents.

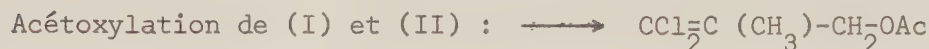
Kirrmann (1) observe la transposition allylique du trichloro-3,3,3 isobutène :



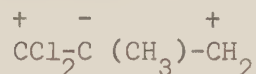
directement à froid ; la réaction est complète à chaud en présence de PCl_5 ; Kundinger et Pledger (2) observent le même phénomène avec d'autres acides de Lewis.

Cette transposition est encore observée au cours de réactions

de double décomposition :



Ces transpositions furent expliquées par la théorie de la synionie de Prévost et Kirrmann (7), qui fait appel à l'existence d'un ion commun tripolaire :



Nesmejanov (3) obtient la transposition directe du trichloro-3,3,3 propène-1, à froid en présence de chlorure d'aluminium, ou à 150° : (*)

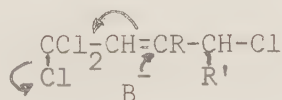


De même au cours de réactions de substitution, avec l'action sur (I) et (II), de :



Colonge, Descotes et Ducarre (4) observent l'isomérisation directe de $\text{CCl}_3\text{-CH=CR-CH(R')Cl}$ par chauffage ou en présence de chlorure d'aluminium.

L'action d'un alcoolate ou d'un organométallique mixte provoque aussi la transposition :

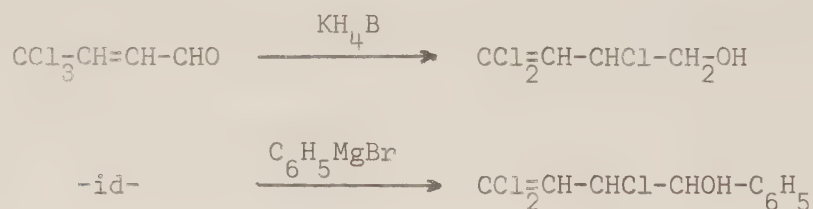


(*) Deux mécanismes sont mis en évidence pour le trichloro-3,3,3 bromo-2 propène, l'un est homolytique, l'autre est hétérolytique (8).

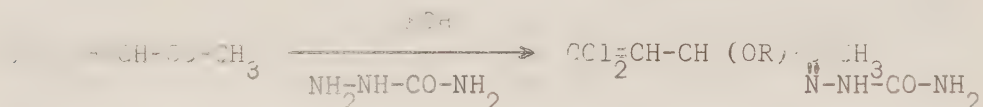
Le Coq et Levas (5) n'observent pas la transposition directe du trichloro-4,4,4 crotonaldéhyde, et attribuent ceci à une stabilisation par résonance :



Par contre il y a transposition dans les réactions de transformation du carbonyle :



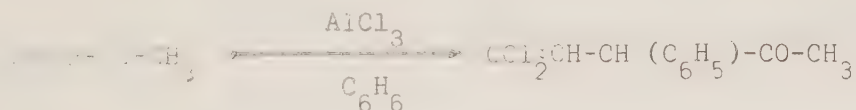
Enfin Hirigoyen (6) obtient des résultats analogues avec le trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 lors de la formation de semicarbazones en milieu alcoolique :



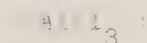
et admet la formation intermédiaire de la cétone transposée :

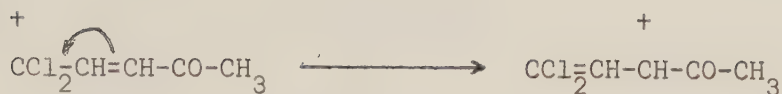


de même au cours de réactions de Friedel et Crafts :

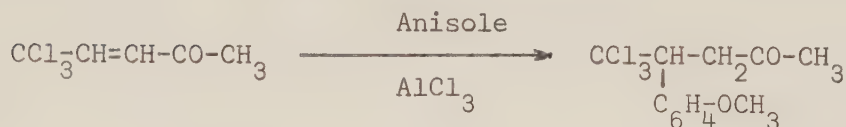


en admettant cette fois la formation de l'ion mésomère par action

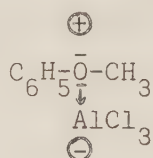




L'anisole donne une réaction particulière (addition 1-4) :



attribuée à une stabilisation du chlorure d'aluminium par l'éther :



Après ce rappel des connaissances sur la transposition allylique de groupes $\text{CCl}_3\text{-CH=C}$ $\left\langle \right.$, nous étudierons dans notre travail sur les cétones de la forme $\text{CCl}_3\text{-CH=C (R)-CO-R'}$:

- l'isomérisation de la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2, et la réactivité des deux formes vis à vis de quelques réactifs : semicarbazide et réactions de Friedel et Crafts :
- le mécanisme de la formation des semicarbazones de cette cétone.
- le comportement de la cétone vis à vis de quelques réactifs susceptibles de donner une réaction de substitution avec transposition : réactifs protiques et aprotiques.
- des réactions faisant intervenir le carbonyle, avec ou sans transposition.
- un essai d'extension à des cétones α,β éthyléniques, γ,γ,γ trichlorées.

Ces résultats nous permettront quelques remarques sur l'aptitude de ces cétones à fournir une transposition 1-3 du type allylique.

.....

CHAPITRE I

Isomérisation de la trichloro-5,5,5
pentène-3 one-2 en trichloro-3,5,5
pentène-4 one-2.

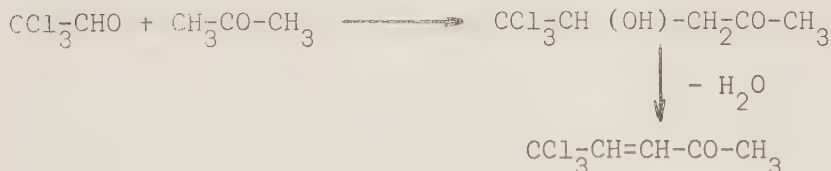
Nous avons vu qu'Hirigoyen (6) admet, dans les réactions de Friedel et Crafts, et dans les réactions de formation des semi-carbazones de la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2, le passage par la forme isomère, $\text{CCl}_2\text{CH}=\text{CHCl}-\text{CO}-\text{CH}_3$, ou par le carbocation correspondant :

$$\text{CCl}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^+-\text{CO}-\text{CH}_3.$$

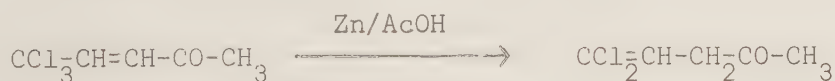
Après avoir préparé les deux formes isomères, nous étudions la transposition directe et la réactivité des deux formes dans diverses réactions.

I/ PREPARATION DES DEUX CETONES ETHYLENIQUES TRICHLOREES.

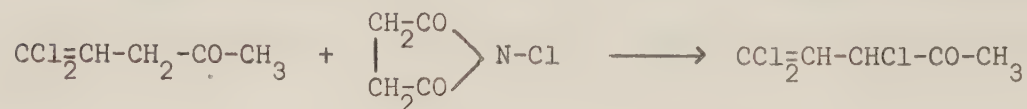
Le chloral se condense sur l'acétone pour donner le trichloro-5,5,5 pentanol-4 one-2, qui par déshydratation fournit la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 :



Cette cétone est réduite selon la méthode décrite par Ray et Vessière (9) en cétone dichlorée vinylique :



Par action de la N-chlorosuccinimide en présence d'azo-bis isobutyronitrile, on obtient la trichloro-3,5,5 pentène-4 one-2 :



Deux facteurs contribuent à faciliter cette réaction de chloration : la position allylique de la liaison éthylénique, et la position en α de la fonction carbonyle.

Ces deux isomères présentent des constantes physiques très proches, ce qui ne permet pas de les séparer par les voies physiques habituelles.

De même en chromatographie en phase vapeur, les temps de rétention sont très voisins ; il est cependant possible de distinguer les deux isomères et de les doser dans des conditions particulières par ce procédé (mode opératoire).

Par contre les propriétés spectrales différentes permettent de les identifier ; en passant de la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 à la trichloro-3,5,5 pentène-4 one-2, on observe en Infra-Rouge, la disparition du carbonyle conjugué ($1715\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$) au profit d'un carbonyle non conjugué à 1740 cm^{-1} et d'une liaison vinylique à 1625 cm^{-1} . En Résonance magnétique nucléaire, les déplacements des protons éthyléniques de -CH=CH- sont voisins (proches de 6,5 ppm) tandis que dans -CH-CHCl- , la différence des déplacements est importante (5,05 et 6,18 ppm).

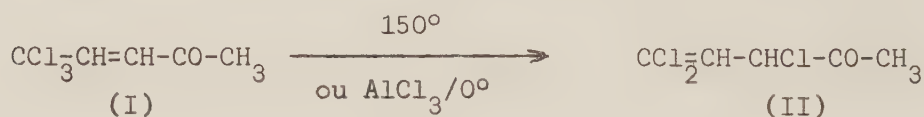
Nous retrouverons ces caractéristiques spectrales pour tous les éléments des familles : $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-C-}$, et $\text{CCl}_2\text{=CH-CH (Y)-C-}$.

$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{X} \end{array}$

$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{X} \end{array}$

II/ ISOMERISATION DIRECTE.

Par chauffage à 150° en tube scellé, ou à froid en présence de chlorure d'aluminium, il est possible d'observer la transposition allylique directe :



Toutefois cette transposition est incomplète et est accompagnée par la formation de résines ; on suit sa progression par chromatographie en phase vapeur ; la proportion de la forme II dans le mélange n'excède pas 30%.

La conjugaison de la forme I stabilise la molécule mais n'empêche pas totalement la transposition allylique directe ; l'énergie d'activation à fournir est élevée et provoque une polymérisation partielle de la molécule.

Il n'est donc pas possible de préparer la forme II par cette méthode directe.

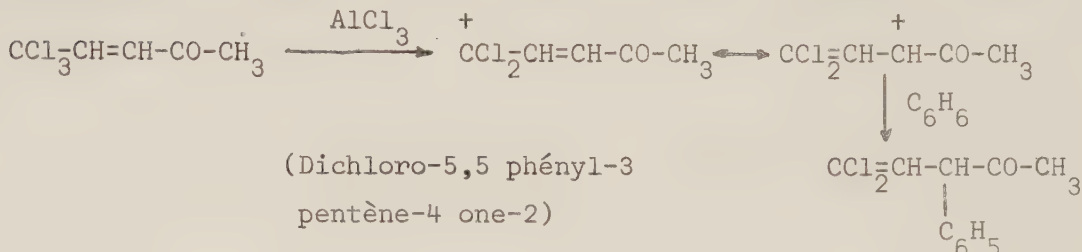
III/ REACTIVITE DES DEUX ISOMERES $\gamma\gamma\gamma$ ET $\alpha\gamma\gamma$ TRICHLORES.

La réactivité des deux cétones isomères vis à vis des aromatiques dans les réactions de Friedel et Crafts, et du semi-carbazine dans les formations de semicarbazones est très différente.

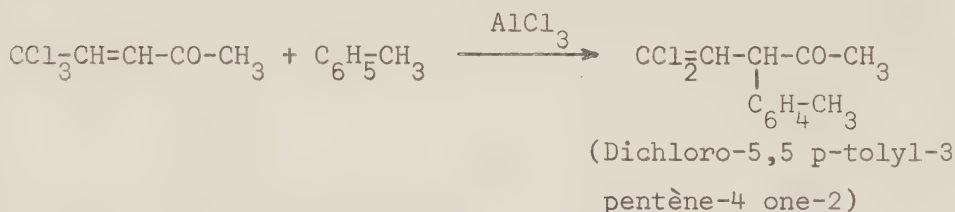
A/ Réactions de Friedel et Crafts :

1) Trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 : $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-CO-CH}_3$

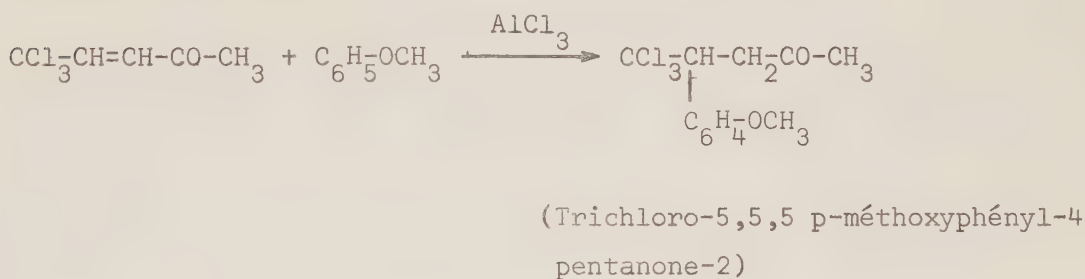
Benzène : En milieu dichloréthane ou tétrachlorure de carbone le chlorure d'aluminium provoque la formation d'un carbocation ; le benzène agissant sur la forme mésomère de celui-ci :



Toluène : Le produit de la réaction est analogue :



Anisole : On obtient le produit d'addition :



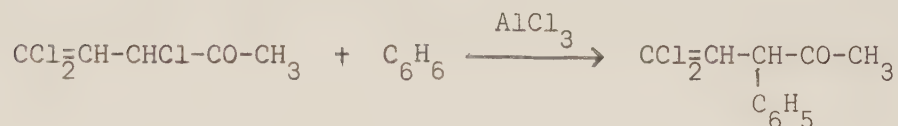
La différence des résultats entre l'anisole et le toluène est à mettre sur le compte d'une stabilisation du chlorure d'aluminium sous la forme d'un complexe anisole-AlCl₃ comme le proposent Colonge et Pichat (10), qui fixent des aromatiques sur les doubles liaisons de cétones éthyléniques :



avec du benzène, du toluène et de l'anisole ; ce complexe intervenant en fait, dans notre cas, entre AlCl_3 et la fonction éther, comme dans l'éthérate de BF_3 , et non entre le chlorure et le noyau aromatique ; en effet le benzène et le toluène donneraient alors le produit d'addition.

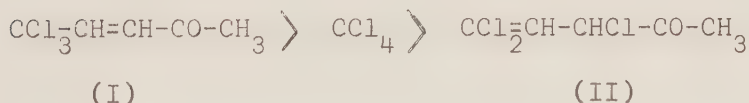
2) Trichloro-3,5,5 pentène-4 one-2 : $\text{CCl}_2\text{CH}=\text{CHCl}-\text{CO}-\text{CH}_3$

Benzène : En milieu dichloréthane il se fait la réaction attendue :



Par contre dans du tétrachlorure de carbone comme solvant, il se forme de la benzophénone par action du chlorure d'aluminium sur le tétrachlorure.

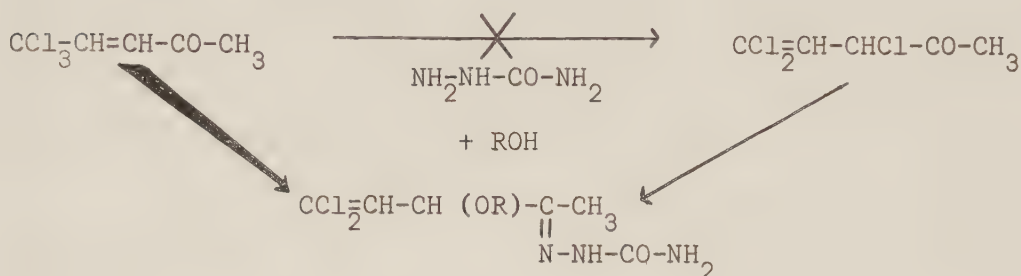
Cette réaction secondaire est absente dans le cas de $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$; on peut donc conclure que l'arrachement d'un chlore par AlCl_3 , donc la réactivité est moindre en passant de :



La plus faible réactivité de II par rapport à I sera confirmée par la suite.

Anisole : Avec l'anisole, il se produit une réaction anormale qu'il faut attribuer à une coupure de la molécule; à côté d'une grande quantité de résines, il se forme un peu de bis-(para méthoxy

Mais la formation des semicarbazones à partir de la cétone vinylique II est beaucoup plus lente ; on peut donc écarter l'hypothèse d'une étape intermédiaire représentée par II, dans la formation des semicarbazones de la cétone I :

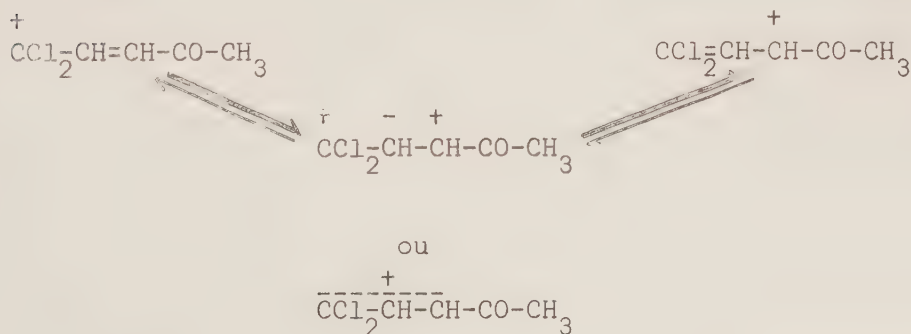


IV/ CONCLUSION.

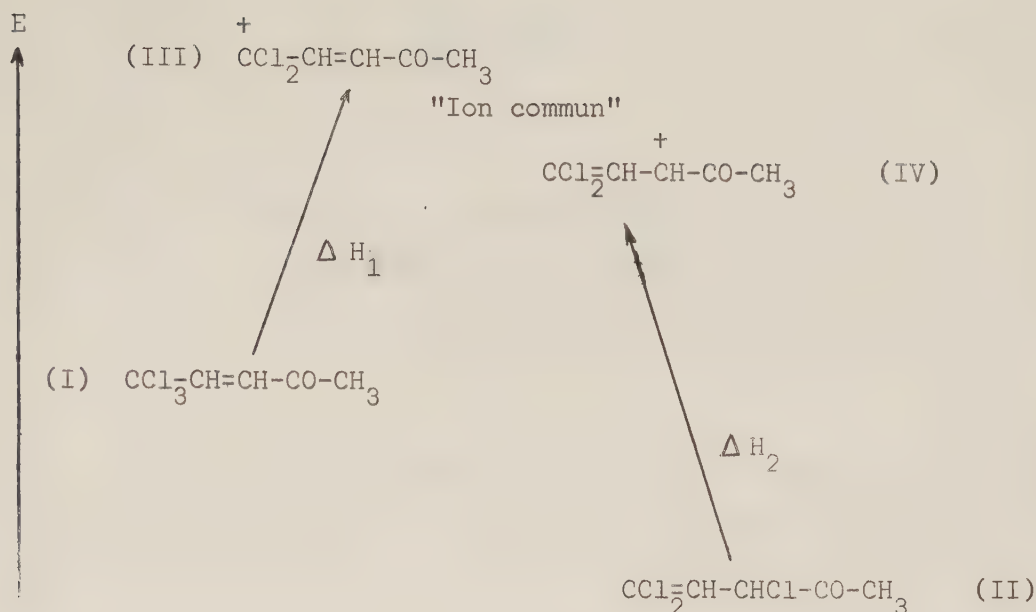
Ces résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

La transposition allylique au sens ou l'entend Kirrmann, c'est-à-dire avec migration 1-3 du chlore et rabattement simultané de la double liaison, existe, mais est défavorisée par la conjugaison qui stabilise le système.

Les réactions de Friedel et Crafts s'expliquent par la théorie de la synionie de Prévost et Kirrmann (7), avec la formation de "l'ion commun tripolaire" ou de sa représentation mésomère :



Nous pouvons regrouper ces résultats dans le schéma suivant :



De ce schéma il ressort que l'ion IV est plus stable que l'ion III qui est labile ; on aura donc toujours évolution de l'ion commun tripolaire vers la forme IV vinylique ; nous n'avons jamais observé de desmotropie, c'est-à-dire de réaction de l'ion commun sous l'une ou l'autre forme III ou IV.

D'autre part les enthalpies d'activation ΔH_1 et ΔH_2 sont inégales ; $\Delta H_1 < \Delta H_2$ indique que l'on passe plus facilement de la forme I ($\text{CCl}_3\text{-CH=CH-}$) aux formes ioniques III et IV que de la forme II ($\text{CCl}_2\text{=CH-CHCl-}$) à l'ion IV ; ceci nous est montré par l'expérience et montre une réactivité plus grande de $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-CO-CH}_3$.

CHAPITRE II

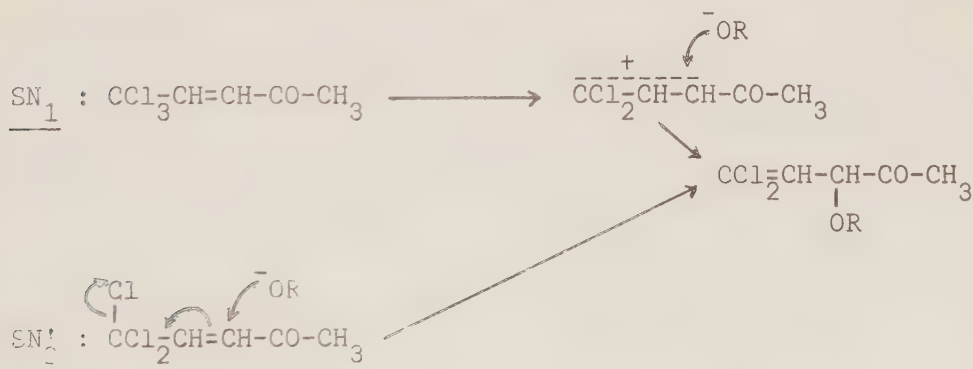
Etude de la formation des semi- carbazones de la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2.

Nous nous attachons ici à déterminer le mécanisme de formation des semicarbazones de la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2, qui ont la particularité de faire intervenir le solvant comme réactif.

La moindre réactivité de la cétone vinylique $\text{CCl}_2\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ permet de l'écartier comme intermédiaire de réaction.

Il est nécessaire par contre, de déterminer quelle est l'influence du solvant, donc de l'alcool dans ces réactions.

Nous avons envisagé d'abord, comme réaction préliminaire, la substitution d'un chlore par une fonction alcoxy, selon les deux modes :



Selon cette hypothèse, la semicarbazone se ferait alors sur la dichloro-5,5, alcoxy-3 pentène-4 one-2.

Nous avons étudié le comportement de la trichloro-5,5,5

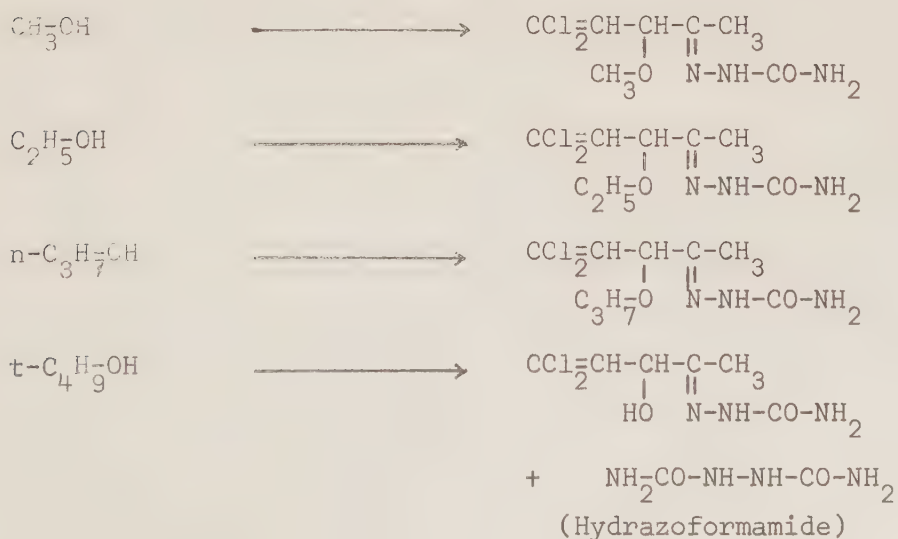
pentène-3 one-2 mise en présence de divers alcools, en milieu neutre, acide ou alcalin ; une cinétique devait permettre de déterminer le mécanisme.

On obtient en fait une réaction d'addition de l'alcool sur la double liaison éthylénique, ce qui permet d'écarter toute action de l'alcool en début de réaction ; nous reviendrons sur ces résultats par la suite.

I/ Rôle du solvant dans la formation des semicarbazones.

Le méthanol et l'éthanol interviennent directement (6) dans la réaction ; pour éviter cette interaction, nous avons essayé d'employer un tiers solvant qui soit infiniment miscible à l'eau, et qui soit aprotique ou stériquement important, de façon à éviter sa fixation sur la cétone.

Les alcools méthylique, éthylique, puis n-propylique et tertibutylique, et enfin le dioxane donnent les résultats suivants en présence d'eau :





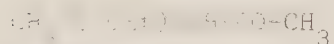
La formation des semicarbazones devient beaucoup plus lente en passant de l'alcool méthylique à l'alcool tertiobutylique.

L'encombrement de l'alcool tertiobutylique empêche sa fixation sur la chaîne cétonique ; la substitution est alors faite par les ions hydroxyles de l'eau.

Enfin, à forte concentration ou à température élevée, dans le tertiobutanol, ou à froid dans le dioxanne, il y a formation d'hydrazoformamide.

Cet hydrazoformamide peut avoir deux origines :

1° Formation directe du chlorhydrate de semicarbazide, que nous avons constatée, et qu'observent Moureu, Chovin et Petit (13) en tentant de préparer la semicarbazone d'esters α halogénés $\alpha\beta$ éthyléniques, ainsi que Morgan et Drew (14) avec l'Oéthyl acétylacétone

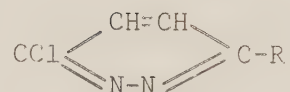


par l'eau de la semicarbazone par de l'hydrazine contenue dans le semicarbazide, ou provenant d'une décomposition partielle de celui-ci (15) ; l'hydrazine réagissant sur la semicarbazone au fur et à mesure de sa formation, pour donner l'hydrazone correspondante et l'hydrazoformamide ; cette réaction a été observée par Baird et Wilson (16).

Il est donc difficile de préciser le phénomène qui se produit quand il y a formation d'hydrazoformamide ; nous n'avons pas tenté de rechercher s'il y avait formation d'hydrazones, car, en plus de ces hydrazones, simples ou doubles, ces cétones peuvent encore donner des



et des pyridazines :



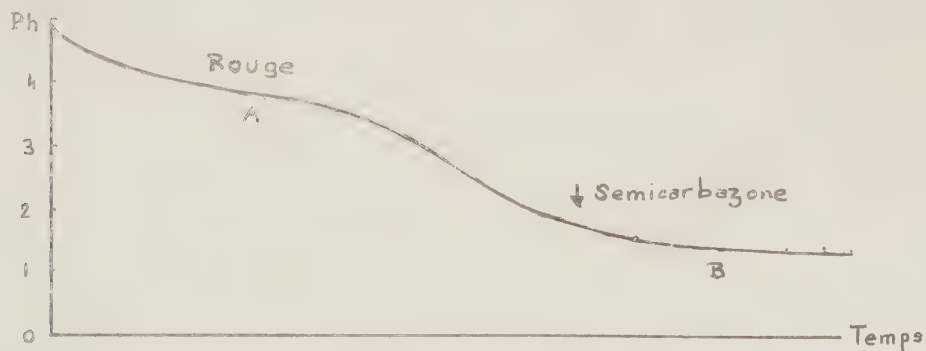
Ces composés ont été obtenus cristallisés (6) à la place des semicarbazones dans le cas de la (trichloro-3,3,3 propènyl) phényl cétone :

$$\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$$

III/ Variation du Ph pendant la formation des semicarbazones.

Le Ph initial de la solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide tamponné par la pyridine est 4,9.

Dès l'addition de la solution alcoolique de la cétone, on observe une coloration rouge, qui correspond à un abaissement du Ph, suivi d'un palier, puis la solution s'éclaircit alors que le Ph diminue ; la précipitation de la semicarbazone correspond à un palier du Ph, vers 1,5.

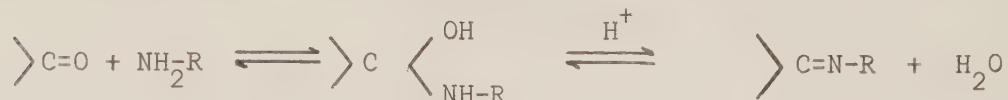


L'aspect de la courbe fait penser à un mécanisme en deux étapes :

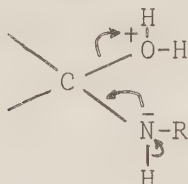
-A de Ph 4,5 à 4,0

-B de Ph 2,0 à 1,5

De nombreux auteurs, comme Conant et Bartlet (17), et Jencks (18) ont reconnu l'existence d'un mécanisme en deux étapes, passant par la formation d'une carbinolamine :



La réaction de déshydratation est à catalyse acide :



mais on ne peut trop augmenter l'acidité, car on forme alors l'acide conjugué de la base libre, $R-NH_3^+$, et on abaisse ainsi la vitesse de formation de la carbinolamine par disparition de $R-NH_2$.

Nous pensions être en face d'un mécanisme de ce genre, mais il a le défaut de ne pas faire intervenir l'alcool solvant qui participe à la réaction.

III/ Influence de la température.

Opérant de même, à une température plus basse ($T \ll +5^\circ$), il y a ralentissement de la réaction, la coloration rouge persiste plus longtemps, et l'on a précipitation d'un composé rouge qui présente les caractères suivants :

il est :

- indépendant de l'alcool employé comme solvant :

$$F = 102-103^{\circ}$$

- mis en solution dans un solvant AOH, (avec A = H, CH₃, ou C₂H₅),
on obtient la semicarbazone correspondante :



la solution est alors acide.

- ce précipité est insoluble et instable ; après 30 minutes dans un solvant non protique, ou à l'air, il se transforme en résines et dégage de l'acide chlorhydrique.
- la masse du précipité, partant de 2 moles de cétone et 2 moles de semicarbazide, correspond à 2 moles de cétone et plus une de semicarbazide ; par mise en solution dans un alcool, on récupère une quantité de semicarbazone se rapportant à 1 mole de cétone ; de plus, de la cétone de départ est libérée dans la solution.
- l'instabilité du produit ne permet pas d'en faire une analyse complète ; par contre un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl donne les pourcentages suivants : 9,25 et 9,50 % d'azote ; ce qui correspond à 454 et 442g pour une molécule ayant 3 atomes d'azote ; or la masse correspondant à 2 moles de cétone et 1 mole de semicarbazide est 450g ; la concordance est bonne.

Il est alors possible de proposer une formule qui tienne compte de tous ces renseignements, en supposant qu'il s'agit non pas de la carbinolamine, mais d'une dicarbinolamine ou d'une forme ionique voisine :



étape suivie par la formation d'un ion iminium par mise en jeu du doublet p de l'azote lié aux deux cétones :



Cette structure expliquerait la masse du composé, sa couleur rouge, par la présence d'une conjugaison entre les groupes chromophores C=O et C=N, qui s'effectuerait à travers le doublet p de l'azote -NH-, soit -CH=CH-C=N-NH-C=O ; une telle conjugaison a été mise en évidence sur une série de semicarbazones et thiosemicarbazones par Raevskii (19), par spectrométrie Raman.

D'autre part l'existence de l'ion >C=N^+ est supposée par Cordes et Jencks (21) lors de la formation de bases de Schiff ; il en est de même dans les réactions de Mannich. (*)

Nous avons essayé de confirmer cette structure par une étude spectrale ; ces spectres imparfaits permettent pourtant de distinguer :

Infra-rouge (vaseline) : des bandes NH, et (ou) OH
des bandes C=N, et l'absence de
C=O cétonique.

(*) Hantzsch, dès la fin du XIX^e siècle montre les pseudobases comme les gem amino-alcools subissent l'équilibre :



R.M.N. (DMSO) : des pics correspondant à $\text{CH}_3\text{-C=}$ et à -CH=CH- d'un système de la forme $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-C(=O)-CH}_3$ très voisins de ceux de la cétone de départ, mais un peu déplacés.

On ne distingue pas de pics de NH ou OH, ce qui est dû au milieu légèrement acide qui provoque l'échange des protons.

U.V. : Nous n'avons pu obtenir de résultats puisque ce composé est insoluble dans la plupart des solvants et réagit sur les alcools ; nous avons tenté d'étudier cinétiquement cette réaction, mais la concentration très faible (10^{-4}M) rend la réaction très lente, et la présence de pyridine gêne l'observation.

IV/ Proposition d'un mécanisme.

L'étape suivante serait l'ouverture de ce composé, avec libération d'une molécule de cétone et d'acide chlorhydrique, ce qui est effectivement observé, par un mécanisme concerté, puis intervention de l'alcool ou de l'eau :



Cette forme étant en équilibre avec l'ion mésomère qui donne la semicarbazone par intervention de l'alcool :

CHAPITRE III

Etude de la transposition allylique
de la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2
à travers quelques réactions dont
certaines font intervenir le carbonyle.

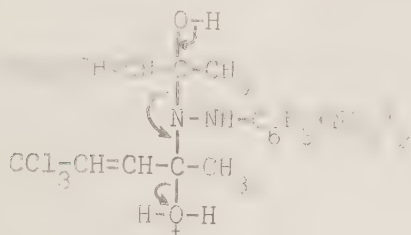
Nous présentons ici une série de réactions qui étaient
susceptibles de donner une transposition allylique, toutes ne l'ont
pas provoquée.

4 dinitrophénylhydrazone.

La 2-4 dinitrophénylhydrazine réagit en milieu méthanolique,
la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 ; aucune transposition ni
intervention de l'alcool ne sont observées :



Cette hydrazone n'a été obtenue qu'en milieu sulfurique
concentré ; ce résultat n'est pas contradictoire avec celui des
hydrazones si l'on admet ici une déshydratation très rapide de
l'aldéhyde, due à la présence d'acide sulfurique concentré :



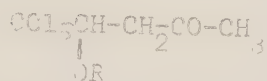
Cette 2-4 dinitrophénylhydrazone est stable : une recristallisation par ébullition prolongée dans le méthanol n'entraîne ni transposition, ni addition d'alcool.

La stabilité du système peut être attribuée à la grande résonance de la molécule.

Remarque : si on opère en milieu chlorhydrique, on obtient une huile qui ne cristallise pas.

II/ Action des alcools.

L'addition de deux alcools, butylique et benzylique sur la double liaison de la trichloro-5,5,5 pento-3-one-2 a été obtenue par H. G. (6) en présence de tétrachlorure de titane, ce qui donne les alcoxycétones correspondant à l'addition 1-4 :

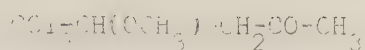


Outre l'influence de TiCl_4 , il restait à déterminer celle de la nature de l'alcool.

Nous nous sommes entrepris de faire réagir la trichloro-5,5,5 pento-3-one-2 sur différents alcools, en milieu neutre, acide, ou

Milieu neutre : Par simple contact entre la cétone et l'alcool on obtient l'addition d'alcool ; la vitesse de réaction

Alcool méthylique : On obtient ainsi la trichloro-5,5,5 méthoxy-4 pentanone-2 :



La cinétique de l'addition du méthanol à 40° est suivie par chromatographie en phase vapeur ; l'ordre de la réaction est 1 par rapport à l'alcool :



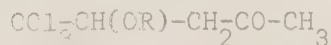
A : 2 moles d'alcool/ mole de cétone

B : 1 mole d'alcool/ mole de cétone

$$K_{40^\circ} = 0,98 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

Cette cétone-éther, et les suivantes donnent des dérivés caractéristiques beaucoup plus facilement que la cétone de départ, grâce à la déconjugaison du carbonyle.

Milieu alcool : Les alcools éthylique, propylique, n-butylique et benzylique, donnent les alcoxycétone correspondantes :



Milieu acide : L'addition d'acide chlorhydrique ou d'acides de Lewis comme TiCl_4 ou AlCl_3 accélère considérablement

Nous avons aussi étudié l'action de l'éthylèneglycol dans ces conditions, la réaction est différente ; il y a formation du

dioxolanne correspondant ; ce cas sera traité par la suite.

3) Milieu alcalin : En milieu alcoolate, deux réactions sont possibles :

a) l'addition 1-4 de l'alcool sur la cétone éthylénique :



b) la substitution d'un chlore par l'alcoolate, avec transposition, selon le mécanisme SN_2' avec conduction d'électrons :



C'est ce dernier résultat qu'obtiennent Nesmejanov (3) et Alonge (4) sur des cétones éthyléniques trichlorées :



En fait, opérant avec le méthylate dans le méthanol, ou éthylate dans l'éthanol, il se forme l'alcoxycétone saturée correspondante.

En employant l'isopropanol et le tertibutanol et leurs alcoolates, on observe un brunissement de la solution, plus accentué qu'avec le méthanol, dû à la dégradation du groupe CCl_3 en milieu alcalin, et le reste de la molécule polymérise ; apparemment on n'obtient ni addition ni transposition avec ces deux alcoolates.

L'influence stérique des radicaux alcoxy apparait ici, comme dans la formation des semicarbazones.

De plus, le réactif se trouve être l'alcool et non pas l'alcoolate qui ne joue que le rôle de catalyseur.

4) Milieu alcalin aprotique : Pour écarter l'influence de l'alcool, nous avons employé le méthylate dans le diméthylsulfoxyde ou dans du diméthylformamide.

La réaction est malaisée, il y a formation de résines ; nous observons cependant la substitution avec transposition, selon le mécanisme SN_2' précédent, avec un rendement qui n'excède pas 10 à 15 %.

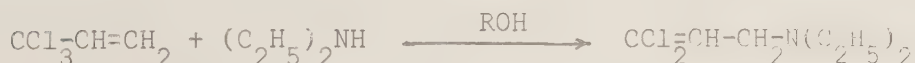
L'identification de la dichloro-5,5 méthoxy-3 pentène-4 one-2 : $CCl_2CH=CH(OCH_3)-CO-CH_3$ formée se fait par R.M.N., par comparaison du spectre du milieu réactionnel avec celui de la cétone éther pure ; celle-ci est obtenue par hydrolyse de la semicarbazone de la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 préparée en milieu méthanolique, soit : $CCl_2CH=CH(OCH_3)-C(=N-NH-CO-NH_2)-CH_3$.

On observe ainsi, après avoir chassé les solvants, un pic méthoxy, et le système AB caractéristique de ces cétones vinyliques, parmi d'autres pics de produits de dégradation ; l'intégration du CH_3-O et du CH_3CO- total donne directement le pourcentage cétone-éther dans le milieu.

III/ Action d'une amine secondaire.

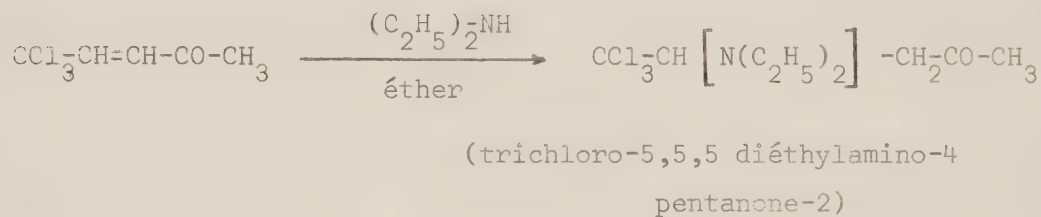
Là encore on peut s'attendre à deux réactions, l'addition 1-4 ou la substitution SN_2' .

Nesmejanov (20) fait agir une amine secondaire sur le trichloro-3,3,3 propène et obtient ainsi la dichloro-1,1 diéthylamino-3 propène-1 :



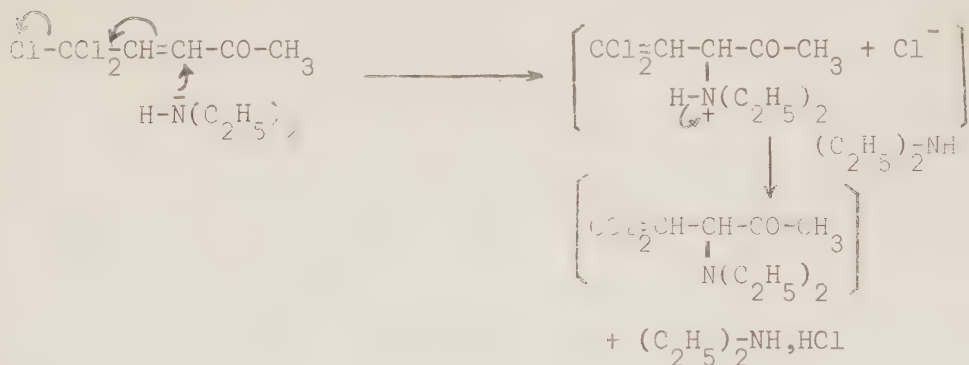
Colonge (4) obtient des résultats similaires sur des éthyléniques homologues.

Opérant de la même façon, en remplaçant toutefois le méthanol par de l'éther, nous observons la formation du composé d'addition :



Ce composé, indistillable, est identifié par R.M.N. du mélange réactionnel ; le spectre révèle le $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{N}$, ainsi que le système ABX caractéristique de -CH-CH_2 (voir l'étude spectrale).

Nous n'avons pu mettre en évidence de façon directe l'existence de la substitution SN'_2 , mais il est possible qu'elle ait lieu, nous avons en effet recueilli une faible quantité de chlorhydrate de diéthylamine :



IV/ Action de HCl sec.

Par barbottage d'acide chlorhydrique gazeux, on obtient le dérivé tétrachloré : $\text{CCl}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{-CO-CH}_3$. (tétrachloro-4,5,5,5

pentanone-2).

Cet ensemble de réactions montre la réactivité de la double liaison activée vis à vis des réactifs protiques ; le caractère allylique est beaucoup plus faible.

V/ Action de l'éthylène glycol

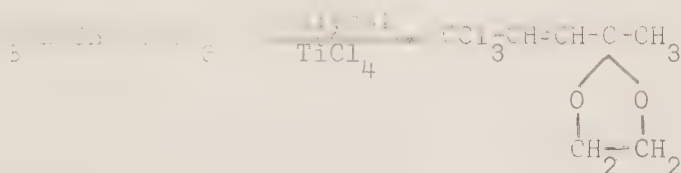
Les résultats recueillis jusqu'ici montrent que la transposition est malaisée, excepté dans le cas de réactions de Friedel et Crafts, grâce à l'intervention du chlorure d'aluminium.

Cette stabilité de la molécule est due à sa résonance.

Le Coq et Levas (5) observent la transposition allylique dans des réactions mettant en jeu le carbonyle de l'aldéhyde trichloro-4,4,4 crotonique.

Nous avons vu précédemment que l'action de l'éthylène-glycol sur la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 ne donnait pas le produit d'addition, mais le dioxolanne ; suivant le mode opératoire, on obtient en fait deux dioxolannes, dont l'un est normal et l'autre transposé :

A froid, avec 5 % de $TiCl_4$ dans un excès de glycol, on obtient le dioxolanne normal :



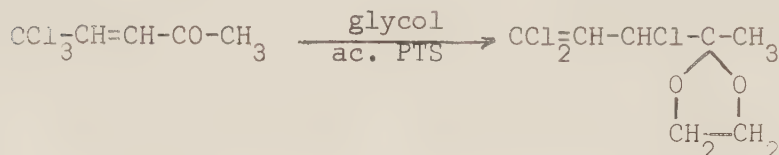
méthyl-2 (trichloro-3,3,3
propylène-1 yl)-2 dioxolanne-1,3

dont la structure est déterminée par R.M.N. ; le spectre présente

le système AB caractéristique de $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-C-}$.
 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \quad \text{Y} \end{array}$

Par contre à l'infra-rouge, il y a absence de la bande éthylénique, ce qui peut être attribué à une augmentation de la symétrie électronique de la molécule par disparition du carbonyle qui introduisait un déséquilibre important.

b) A chaud, la déshydratation par entraînement azéotropique avec du benzène dans un Dean-Stark, en présence d'acide paratoluène sulfonique, donne le dioxolanne transposé :



méthyl-2 (trichloro-1,1,3
propylène-1 yl)-2 dioxolanne-1,3

A froid par simple contact pendant huit mois entre le glycol et la cétone, nous avons isolé le dioxolanne transposé précédent.

Il est probable qu'il y ait eu d'abord formation du dioxolanne normal, et que celui-ci se soit transposé lentement :



En effet par chauffage très bref, pour éviter la coupure du dioxolanne, en présence de traces d'acide paratoluène sulfonique, on obtient bien le dioxolanne transposé à partir du dioxolanne normal, avec un rendement voisin de 100 %.

Il s'agit bien d'une véritable transposition allylique, avec migration 1-3 d'un chlore et déplacement d'électrons.

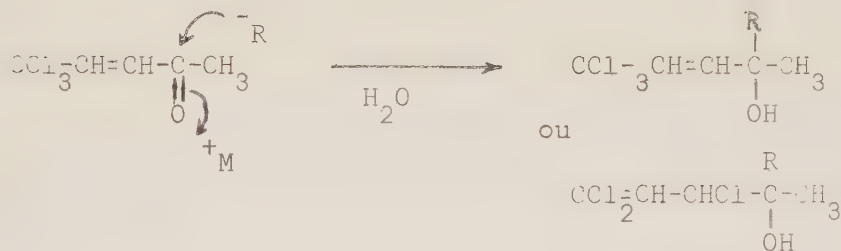
VI/ Action d'un organométallique.

Un organométallique peut agir sur cette cétone en donnant en principe trois réactions différentes :

- action sur un chlore allylique, avec transposition :



- addition 1-2 sur le carbonyle, en donnant l'alcool normal ou transposé :



- addition 1-4, donnant la cétone saturée (22) :

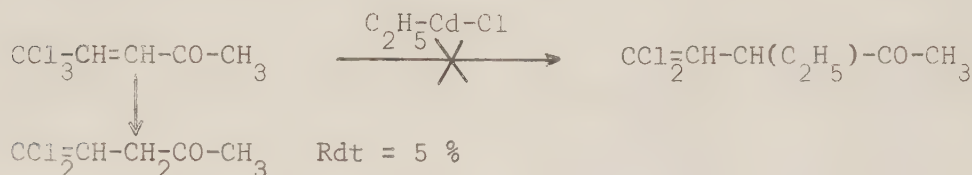


Nous avons tenté d'agir d'une part sur le chlore allylique, et d'autre part sur le carbonyle, en employant un organocadmien dans le premier cas, et deux organomagnésiens dans le second.

1) Action d'un organocadmien ;

L'emploi du chlorure d'éthyl cadmium devait éviter l'attaque du carbonyle, et donner le dérivé éthylé en α de celui-ci.

Nous n'avons pas obtenu le résultat attendu, mais celui provenant d'une réduction de la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 en dichloro-5,5 pentène-4, one-2, comme avec le couple Zinc/acide acétique :

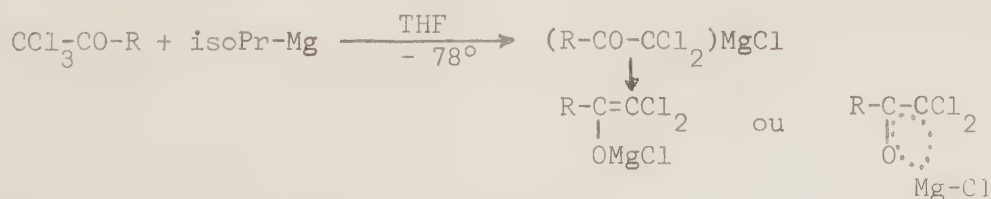


Cette réaction s'explique en admettant comme première réaction, un échange entre le dérivé halogéné allylique et l'organo-métallique.

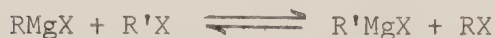
Prévost (23), en faisant agir le bromure d'alkylmagnésium sur un dérivé allylique bromé, obtient la formation d'un nouvel organomagnésien :



De même Villiéras et Castro (24) obtiennent l'échange halogène-métal avec des cétones α trichlorées et forment ainsi des énoiates polyhalogénés :



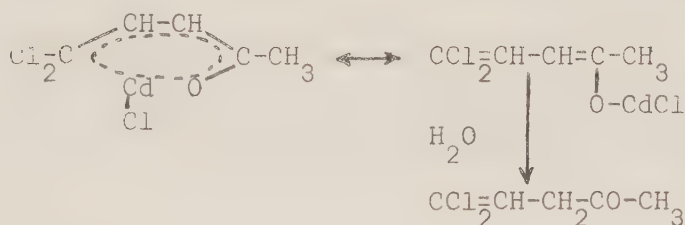
De plus Zakarkin (25) montre que cette réaction est équilibrée :



Ces résultats, qui s'appliquent surtout aux organomagnésiens et organolithiens, permettent de proposer le mécanisme suivant qui fait appel à la transposition allylique dans la formation du nouvel organocadmien :



ou l'énolate :



Il n'y a pas réaction du nouvel organométallique sur le chlorure d'éthyle, celui-ci étant éliminé au fur et à mesure de sa formation à la température de la réaction, (Rdt = 5 %).

2) Action d'un organomagnésien.

Par action d'un organomagnésien comme le bromure d'éthyl ou de phényl magnésium, il se forme, à froid, l'alcool trichloré correspondant :

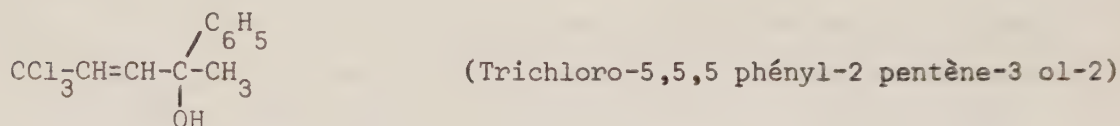


La structure de ces composés a été déterminée par Infra-rouge

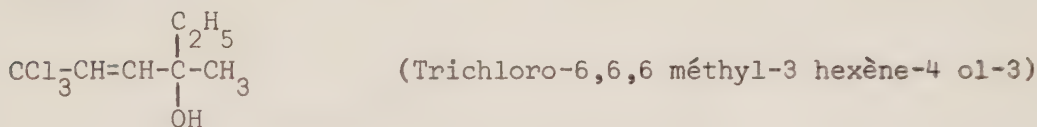
et R.M.N., immédiatement après hydrolyse et avant distillation ; en effet par chauffage il y a transposition.

On observe donc par R.M.N. avant chauffage, le spectre caractéristique de $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-}$, c'est-à-dire la présence d'un singulet, d'intensité 2 protons, dans la région des 6,5 ppm, aussi bien avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{-MgBr}$ ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{-MgBr}$, donc deux protons éthyléniques.

Dans le cas du bromure de phénylmagnésium, l'alcool cristallise dans l'éther de pétrole ; il est donc facilement isolable à froid :



Avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{-MgBr}$ l'alcool a même structure, mais ne cristallise pas ; il faut donc l'isoler par chromatographie sur colonne :

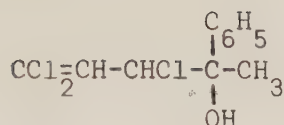


3) Particularités de chaque réaction.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-MgBr}$: Le produit de réaction à froid est le trichloro-1,1,1 phényl-4 pentène-2 ol-4 fondant à 59°.

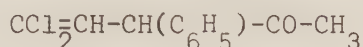
Par chauffage au-dessus du point de fusion (vers 65-70°) pendant plusieurs heures, ou par distillation sous vide, on constate la formation de plusieurs composés dont deux ont été isolés et identifiés.

L'on trouve ainsi l'alcool transposé en quantités notables :

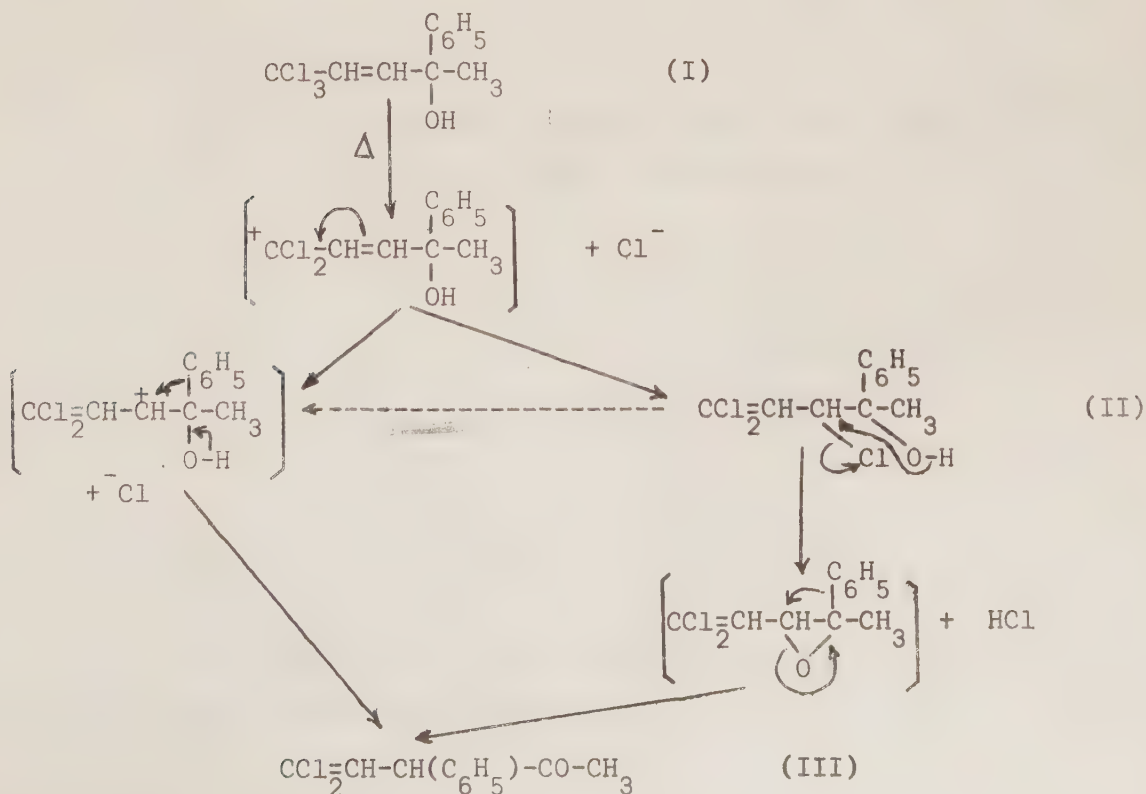


(Trichloro-3,5,5 phényl-2
pentène-4 ol-2)

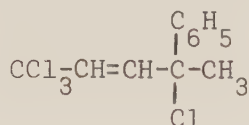
Cet alcool est accompagné de dichloro-5,5 phényl-3 pentène-4 one-2, dont la proportion augmente avec la durée de la réaction, au détriment des deux alcools :



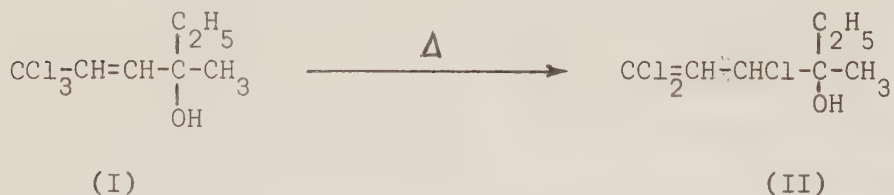
La formation de cette cétone α phénylée est inattendue, mais s'explique soit par la deshalogénéation de l'halohydrine, avec transposition 1-2 du phényle, soit par la formation intermédiaire d'un époxyde ; KRASSOUKI (26) a mis en évidence la transposition pinacolique des halohydrines, tandis que Le Coq et Levas (5) obtiennent dans un cas voisin la formation de l'époxyde, mais en milieu alcalin.



On observe effectivement une déchlorhydratation ; il semble qu'il y ait en plus une déshydratation partielle en cours de distillation, il y a apparition d'un peu d'eau en début de chauffage, mais nous n'avons pas isolé de produit qui y corresponde ; par action du chlorure d'acétyle sur (I), il se forme le chlorure correspondant :



C₂H₅-MgBr : Il y a aussi formation à froid de l'alcool trichloré en γ , puis par chauffage, passage du trichloro-6,6,6 méthyl-3 hexène-4 ol-3 au trichloro-4,6,6 méthyl-3 hexène-5 ol-3 :



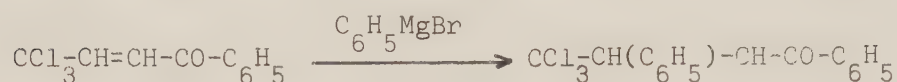
La transposition est spontanée mais lente à froid, d'où la difficulté d'isoler (I) même par chromatographie.

Nous n'avons pas remarqué, dans les conditions de l'expérience, de migration 1-2 du groupe éthyle ou méthyle ; par contre, il semble qu'il y ait formation de petites quantités d'époxyde, identifié par les bandes Infra-rouge à 915 et 860 cm⁻¹.

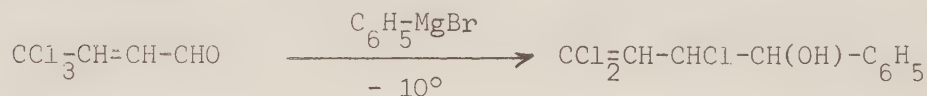
4) Discussion de ces résultats.

Nous avons vu au début de ce paragraphe que trois réactions étaient théoriquement possibles :

- l'addition 1-4, que nous n'avons pas observée, est obtenue par Kohler (22) sur une cétone voisine :



- la substitution sur un chlore, avec transposition allylique : on observe en fait la réaction d'échange avec le métal.
- l'addition 1-2 : nous avons vu que l'alcool obtenu ne subit de transposition qu'ultérieurement, par chauffage ; ce dernier résultat contredit apparemment Le Coq (5) qui obtient directement l'alcool transposé par action du bromure de phényl magnésium sur l'aldéhyde trichloro-4,4,4 crotonique :



et attribue cette transposition directe à l'attaque du carbonyle ; il nous semble plutôt que celle-ci ne provoque aucune modification du système allylique ; par contre la transposition s'effectue très facilement par élévation de température, voire à température ambiante et ceci grâce à la déconjugaison du système.

CHAPITRE IV

Action du chloral sur une série
de méthylcétones. Cétols et cé-
tones éthyléniques correspondants.

I/ Introduction.

Dans le but d'étendre l'étude de cette transposition à quelques cétones $\alpha\beta$ éthyléniques $\gamma\gamma\gamma$ trichlorées, nous avons préparé les cétols correspondants, par condensation du chloral sur une série de méthylcétones.

Ainsi Breusch et Keskin (27), par action du chloral sur des n-alcanones, obtiennent les cétols linéaires correspondants :

$$\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-R.}$$

Tandis que Caujolle (28) et Marcas (29), en milieu acétique, obtiennent le cétol ramifié dans le cas de la méthyléthylcétone :

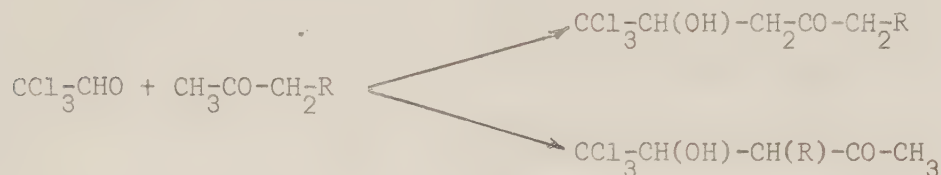
$$\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH(CH}_3\text{)-CO-CH}_3, \text{ et les cétols linéaires avec les méthylisopropyl et méthyltertiobutyl cétones : } \text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-R.}$$

En dernier lieu, Hirigoyen (6) condense le chloral sur la cétone en présence de TiCl_4 , et obtient suivant la cétone, le cétol linéaire ou ramifié, en accord avec Caujolle et Marcas.

Ces résultats sont disparates et peu concordants puisque selon les auteurs il se forme soit le cétol linéaire, soit le ramifié, et si nous mettons à part les travaux de Breusch, la série des

méthylcétone n'a pas été étudiée de façon systématique.

En fait, une méthyl cétone protonée en α , α' doit pouvoir donner deux cétoles, ce qu'aucun auteur ne signale :



II/ Condensation du chloral sur des méthyl-cétone.

Deux méthodes sont employées (30) :

: la condensation de l'hydrate de chloral sur la cétone en milieu anhydride acétique à chaud, donne souvent un mélange des formes linéaires et ramifiées des cétoles ; la réaction est lente (60 à 90 heures).

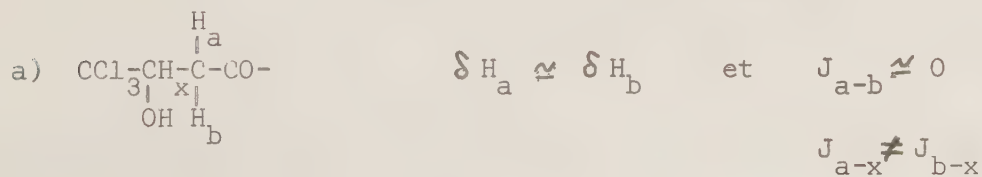
- (B) : le chloral anhydre réagit sur un complexe TiCl_4 - cétone.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant, qui permet de constater que le cétole ramifié se forme de préférence au linéaire quand le radical R de $\text{CH}_3\text{CO-R}$ est léger et linéaire :

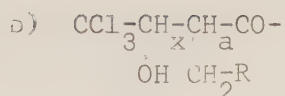
- quand le nombre d'atomes de carbones de R augmente, la proportion de forme linéaire augmente ;
- quand R est ramifié, la forme linéaire existe seule, le chloral réagissant sur l'énol le moins substitué.

Cétone	Méthode	Cétols	Rdt %
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$	A	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CCl}_3\text{CH(OH)}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ + \\ \text{CCl}_3\text{CH(OH)}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$	58
			3
	B	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CCl}_3\text{CH(OH)}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ + \\ \text{CCl}_3\text{CH(OH)}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$	67
			~ 1
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_7$	A	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CCl}_3\text{CH(OH)}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ + \\ \text{CCl}_3\text{CH(OH)}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right.$	35
			8
	B	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CCl}_3\text{CH(OH)}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ + \\ \text{CCl}_3\text{CH(OH)}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right.$	20
			25
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	A	$\text{CCl}_3\text{CH(OH)}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	55
	B		10
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_9$	A	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CCl}_3\text{CH(OH)}-\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ + \\ \text{CCl}_3\text{CH(OH)}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right.$	< 5
			30
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	A	$\text{CCl}_3\text{CH(OH)}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	50
	B		61
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	A	$\text{CCl}_3\text{CH(OH)}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	15

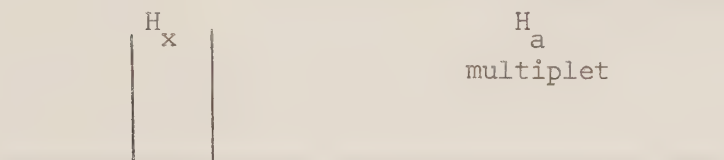
La structure de ces cétoles est confirmée par R.M.N. ; il est en effet très facile de distinguer les deux systèmes :



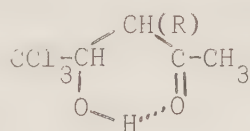
ce qui donne un triplet dissymétrique, d'intensité 2,1,1, caractéristique de toutes les formes $\text{CCl}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CO-}$ que nous recontrerons :



on a alors un doublet pour H_x et un multiplet pour H_a :



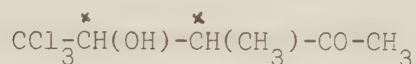
Les spectres de R.M.N. sont parfois compliqués par un couplage supplémentaire de H_x avec l'hydrogène alcoolique ; ceci peut se produire en particulier quand on a des liaisons hydrogènes ; or ce couplage persiste quelque soit la dilution du céto ; il en est de même à l'infra-rouge où la bande OH liée vers 3.400 cm^{-1} persiste même à grande dilution ; il s'agit vraisemblablement d'une liaison intramoléculaire donnant un chélate : (*)



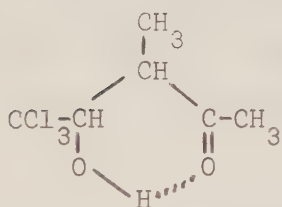
(*) La chélation des β cétoles a été étudiée par Infra Rouge par Freymann (31).

Ce cas est particulièrement net pour le trichloro-5,5,5 méthyl-3 pentanol-4 one-2 : par chromatographie en phase vapeur nous observons deux pics ; par chromatographie sur colonne nous avons pu isoler une autre forme du cétole ne présentant aucune chélation en I.R. ou R.M.N..

On remarque encore la possibilité d'avoir des épimères du fait des deux carbones asymétriques :



Deux-ci seraient, l'un chélaté, l'autre non :



(I)

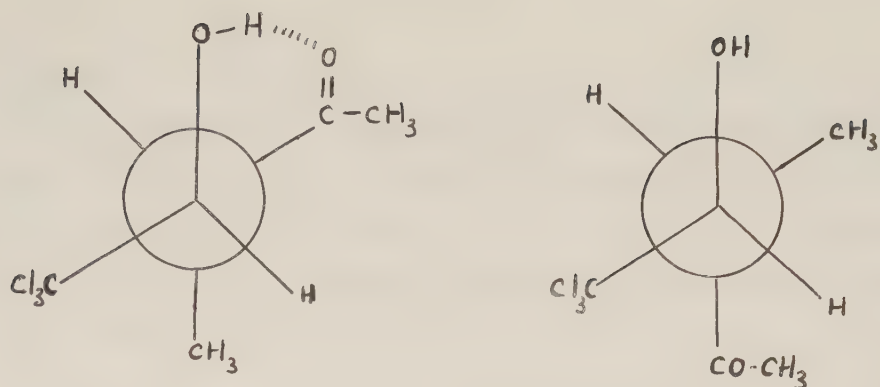
et



(II)

Par chauffage en présence de pyridine, nous avons constaté par chromatographie en phase vapeur, le passage de I à II, et réciproquement ; nous ne sommes pas allés jusqu'à un équilibre, mais cette interconversion semble prouver qu'il s'agit bien d'épimères et qu'il y a épimérisation.

La conformation des deux épimères n'a pas été déterminée avec certitude ; avec la seule aide des modèles moléculaires, nous pouvons cependant proposer les deux formes :

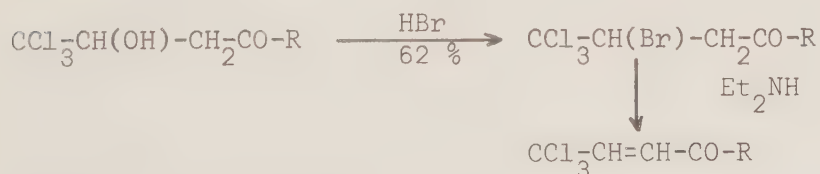


III/ Déshydratation des cétoles.

La déshydratation des cétoles par distillation sur sulfate acide de potassium est parfois complexe ; nous n'avons pas toujours pu isoler la cétone éthylénique préparée directement à partir du cétole correspondant, des autres produits de la réaction.

D'autres méthodes employant H_2SO_4 , H_3PO_4 , ou I_2 , n'ont pas donné de résultat ; le passage du cétole à l'acétate est accompagné d'une déshydratation partielle et de réactions secondaires dont nous reparlerons, et la pyrolyse de l'acétate donne une proportion de résines importante.

Par contre le passage du cétole au dérivé bromé par contact avec HBr à froid est facile ; la débromhydratation se fait à froid par action d'une amine secondaire ; cette méthode a été employée par Caujolle pour le premier terme, nous avons pu l'appliquer avec succès à l'ensemble des cétoles linéaires :



Les cétones éthyléniques que nous obtenons ainsi sont toutes

de configuration trans (couplage des protons éthyléniques en R.M.N. : 14 à 15 Hz) ; par contre l'Infra-Rouge montre l'existence simultanée des formes s-cis et s-trans ; à partir d'une autre série de β cétoles, Heilmann (32) obtient deux cétones, cis et trans, ce qui complique le problème de l'obtention des semicarbazones, par la formation de plusieurs isomères.

Nous distinguerons deux catégories de cétoles, les linéaires et les ramifiés.

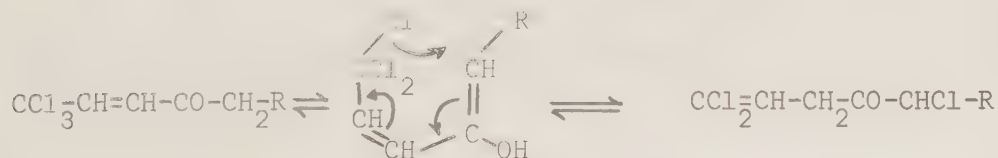
A/ Cétoles linéaires :

L'action de l'acide bromhydrique puis de la diéthylamine permet d'atteindre la cétone éthylénique cherchée.

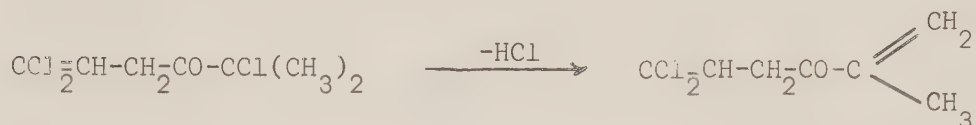
Mais l'on constate que par échauffement en milieu acide (KHSO_4 ou acide para-toluène sulfonique), on a passage de la cétone $\alpha\beta$ éthylénique $\gamma\gamma\gamma$ trichlorée en cétone $\beta\gamma$ éthylénique $\alpha'\gamma\gamma$ trichlorée ; ce composé se forme aussi par déshydratation directe du étol sur KHSO_4 :



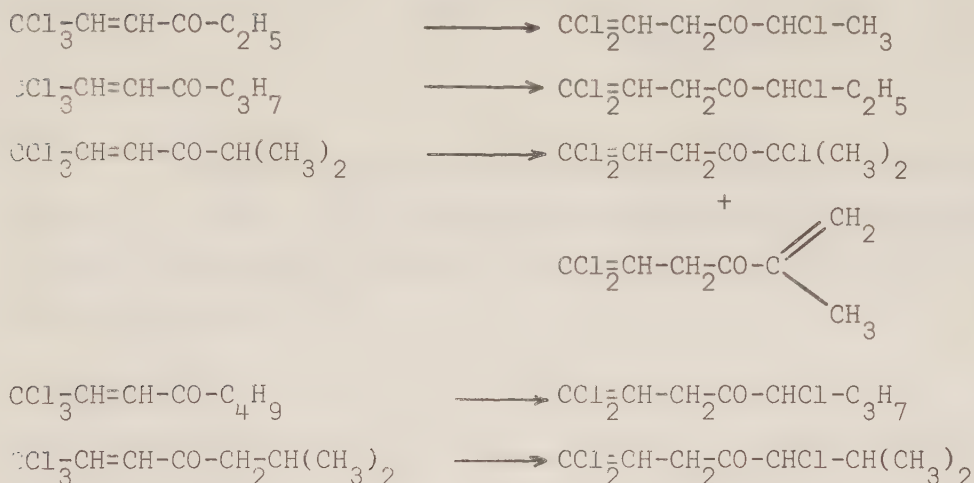
Le passage de la forme (I) à la forme (II) ne s'obtient que s'il y a un H facilement énolisable en α' , et s'explique par un transfert cyclique à six centres :



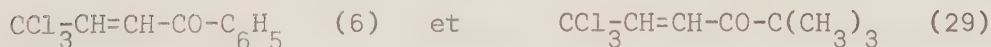
Dans le cas du radical isopropylique, on obtient, du fait du chlore porté en α' par un carbone tertiaire, une déchlorydratation sous l'action de la chaleur qui conduit à la cétone vinylique qui polymérise très facilement :



Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :



Les deux cétones suivantes, obtenues par distillation sur KHSO_4 ne subissent aucune transposition :

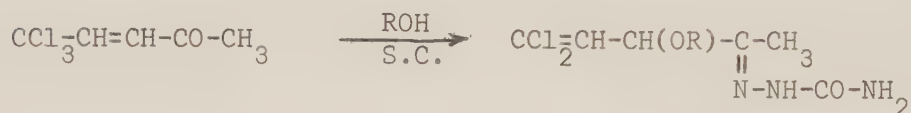


Nous n'avons pu obtenir de dérivés caractéristiques des cétones du premier groupe, ni semicarbazones, ni thiosemicarbazones, ce que nous attribuons à l'existence de la forme énolique.

En effet les deux cétones pour lesquelles R= phényle ou

tertio-butyle, et qui ne sont pas énolesables, ou encore R= méthyle, peu énolesable, réagissent sur le semicarbazide ; il faut cependant noter que les résultats sont différents selon la nature du radical R :

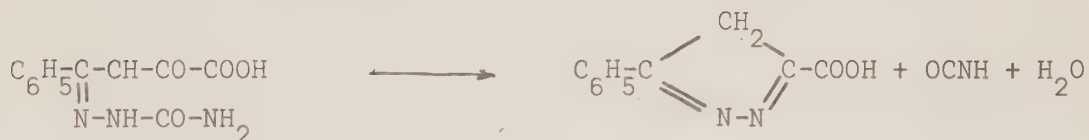
-R = CH₃ :



-R = C₆H₅

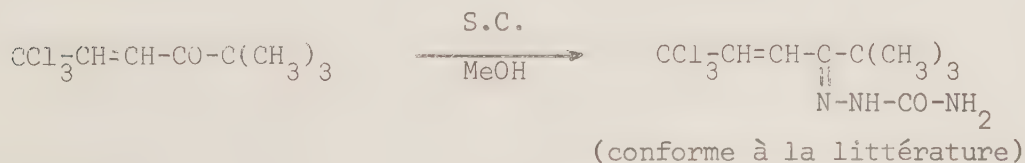


Hirigoyen suppose qu'il se forme d'abord la semicarbazone normale (6), qui subit ensuite une cyclisation avec décarbamidation ; une telle réaction se produit avec la semicarbazone de l'acide benzoyl pyruvique (33) :

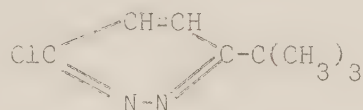


-R = (CH₃)₃C :

Dans le cas du radical tertio butyle, Marcas (19) obtient une semicarbazone, mais ne mentionne pas le rôle éventuel de l'alcool ; nous avons repris cette préparation et l'avons suivie par RMN avec les résultats suivants :



Cette semicarbazone est ensuite chauffée à reflux dans du méthanol, et l'on obtient la pyridazine correspondante :



dont la structure est confirmée par la RMN : existence de deux protons aromatiques : Ha= 7,45, et Hb= 7,60 ppm, Jab= 9 Hz.

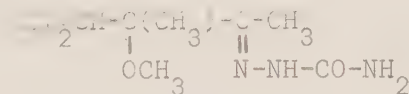
La formation de cette pyridazine à partir de la semicarbazone correspondante confirme donc le mécanisme proposé par Hirigoyen.

3/ Cétone ramifiée :

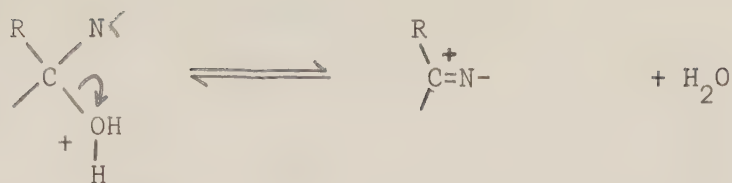
Nous avons déshydraté le trichloro-5,5,5 méthyl-3 pentanol-4 one en présence de KHSO_4 :



La cétone éthylénique donne ensuite la semicarbazone attendue en présence d'alcool :



Nous attribuons cette différence de réactivité des cétones non énolisables vis à vis du semicarbazide, à l'influence du substituant lors de l'étape de déshydratation acide-catalysée du gem amino-alcool formé en premier lieu :



Si R est un radical donneur d'électrons comme le tertio-butyle ou le phényle, la déshydratation est rapide, il n'y a pas de transposition ; par contre si R est un méthyle, la réaction est lente devant celle de la formation du composé intermédiaire, hydroxyde d'iminium, qui provoque ensuite la transposition 1-3.

CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude nous amènent à distinguer deux classes de cétones $\alpha\beta$ éthyléniques $\gamma\gamma\gamma$ trichlorées, dont les propriétés sont différentes :

- les cétones éno lisables : $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-CO-CH}_2\text{-R}$
- les cétones non éno lisables : $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-CO-R}$
(où R est primaire, tertiaire ou aromatique).

A - Cétones éno lisables.

Nous avons ainsi constaté que ces cétones présentent :

- une grande aptitude à donner une transposition 1-5 d'un chlore, grâce à un transfert cyclique à 6 centres, ce qui n'est possible qu'en faisant intervenir la forme éno lique.
- un manque de réactivité du carbonyle vis à vis de deux de ses réactifs classiques, (semicarbazide et thiosemicarbazide) ; ce qui peut être expliqué par l'existence de l'éno l.

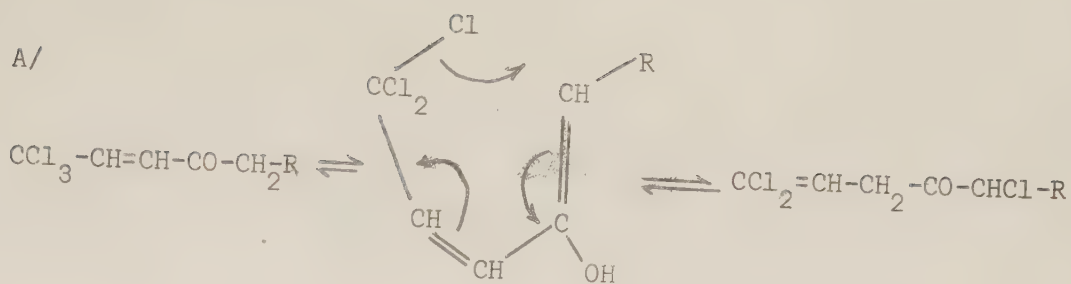
B - Cétones non éno lisables.

Nous distinguons deux groupes :

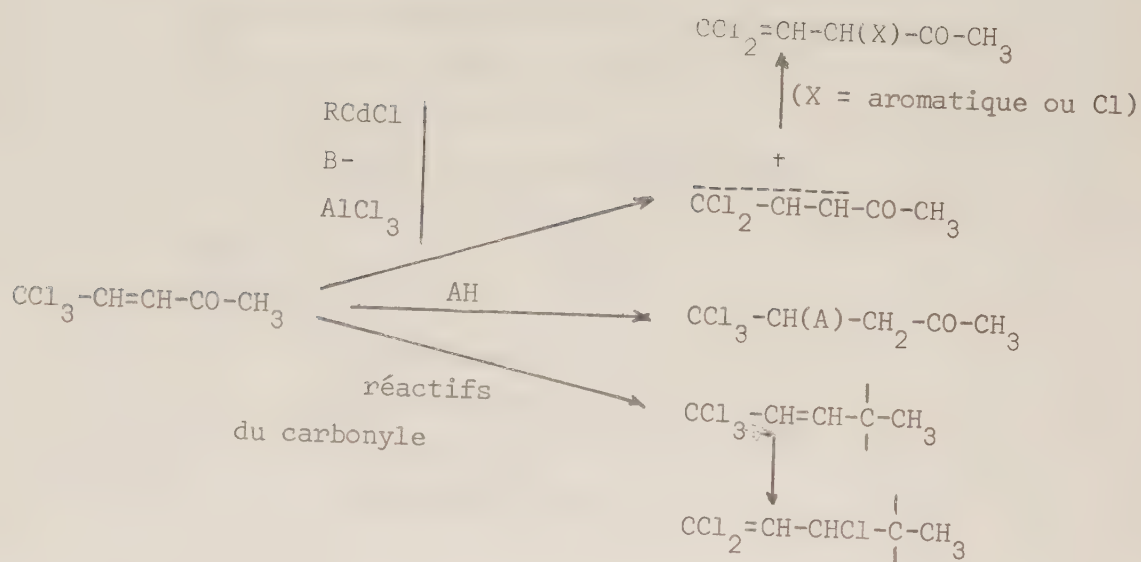
- 1 - Cas des méthyl-cétones : l'éno lisation est défavorisée par la présence d'un radical primaire, et nous faisons les observations suivantes :
 - il n'y a pas de transposition 1-5
 - il existe une transposition allylique directe sous l'action de la chaleur ou d'un acide de Lewis
 - la transposition allylique se produit au cours de réactions de substitution :

- . essentiellement sous l'action d'un acide de Lewis dans les réactions de Friedel et Crafts.
 - . partiellement sous l'action d'une base en milieu aprotique, ou d'un organométallique peu actif.
- les réactions faisant intervenir le carbonyle n'entraînent pas de modification du système allylique, mais favorisent la transposition 1-3 :
- . soit de façon concertée dans la deuxième étape de formation des semicarbazones.
 - . soit par la déconjugaison du système dans les réactions d'addition sur le carbonyle.
- la première de ces cétones au moins, réagit vis à vis des réactifs protoniques comme toutes les cétones éthyléniques, c'est-à-dire en donnant une addition 1-4.
- 2 - cas des cétones sans proton en α' : (R = aromatique ou tertiaire)
- ces cétones ne donnent pas de transposition 1-5
 - la transposition 1-3 est possible (réaction de Friedel et Crafts dans le cas où R = Aromatique (6))
 - réactivité particulière vis à vis du semicarbazide :
la formation des semicarbazones normales peut être expliquée par une augmentation de la réactivité du carbonyle par la présence de groupements inducteurs donneurs, qui favorisent aussi la déshydratation de l'amino alcool formé en premier lieu ; ces semicarbazones subissent une aromatisation en pyridazines.

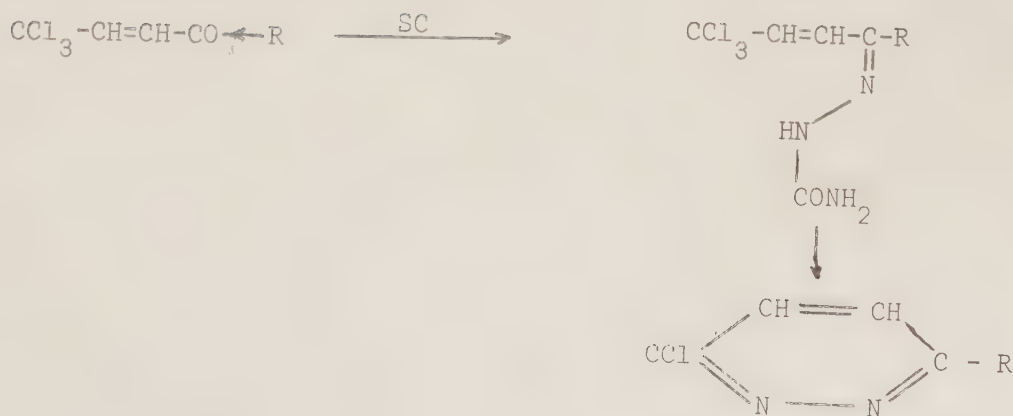
Ces résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :



B/



C/



PARTIE PRATIQUE

- I - Préparation des cétoles.
- II - Préparation des cétones éthyléniques trichlorées.
- III - Préparation des cétones isomères.
- IV - Formation des semicarbazones.
- V - Composé intermédiaire des semicarbazones.
- VI - 2.4 Dinitrophényl hydrazones.
- VII - Réactions de Friedel et Crafts.
- VIII - Addition d'alcool.
- IX - " d'une amine secondaire.
- X - " d'acide chlorhydrique.
- XI - Action de l'éthylène glycol.
- XII - " d'un organométallique.

La plupart des composés dont nous exposons ici les préparations ou les modes de formation, ont fait l'objet d'une étude spectrale par Infra Rouge et Résonance Magnétique Nucléaire, qui constitue la troisième partie de ce travail.

I - Préparation des cétoles : $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CHR}_1\text{-CO-R}_2$

Deux méthodes principales :

- A - 1 mole d'hydrate de chloral dissoute dans une mole d'anhydride acétique et 1,2 moles de cétone, plus 10 % en poids d'acétate de sodium sec ; le tout est chauffé ; la durée et la température du chauffage sont fonction de la cétone (28), (29).

Après distillation sous vide des fractions volatiles, et lavage à l'eau tiède, on distille le cétole.

- B - On forme un complexe TiCl_4 -cétone (6), par addition lente à froid (-5°C) de 2 moles de cétone à 1 mole de TiCl_4 en solution dans 1 litre de chlorure de méthylène.

Le complexe de couleur jaune précipite puis finit par se dissoudre.

Après addition de 2 moles de chloral anhydre, on chauffe à reflux et agite jusqu'à ce que cesse le dégagement d'acide chlorhydrique ; on agite encore 1 heure, puis hydrolyse par de la glace, lave, sèche et distille le cétole.

Une troisième méthode a été employée pour un cas particulier (34)

C - On ajoute 600 ml de soude normale à environ 0,6 mole de l'ester β cétonique choisi ; après 24 heures, on neutralise par H_2SO_4 et traite 7 jours par 25 g (0,15 m) d'hydrate de chloral dans 150 ml d'eau ; après extraction par le chlorure de méthylène, et distillation, on obtient le cétol linéaire :



1 - Trichloro-5,5,5 pentanol-4 one-2

A - 165 g (1 m) d'hydrate de chloral
102 g (1 m) d'anhydride acétique
70 g (1,2 m) d'acétone sèche
34 g (10 %) d'acétate de sodium
70 heures à 55°C
125 g de $CCl_3-CH(OH)-CH_2-CO-CH_3$ Rdt = 62 %

B - 58 g (1 m) d'acétone
95 g (0,5 m) de $TiCl_4$
147 g de chloral anhydre
138 g de $CCl_3-CH(OH)-CH_2-CO-CH_3$ Rdt = 67 %

$Eb_{12} = 132 - 134^\circ C$

F = 75 - 76° (Cyclohexane)

Semi-carbazone F = 188° (Méthanol)

(Ces constantes sont conformes à la littérature).

2 - Trichloro-6,6,6 hexanol-5 one-3

A - 165 g (1 m) d'hydrate de chloral

102 g (1 m) d'anhydride acétique
80 g (1,1 m) de méthyl-éthylcétone 70 heures à 60°c
34 g (10 %) d'acétate de sodium

donnent 125 g du mélange de cétoles ; le linéaire cristallise :

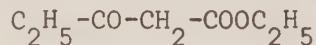
6 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ Rdt = 3 %

B - 108 g (1,5 m) de méthyl éthyl cétone
128 g (0,75 m) de TiCl_4
225 g (1,5 m) de chloral anhydre

donnent 226 g du mélange de cétoles ; le linéaire cristallise :

3 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ Rdt = 1 %

C - 92 g (0,6 m) de propionylacétate d'éthyle



7 jours à 20°

25 g (0,15 m) d'hydrate de chloral

11 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ Rdt = 30 %

F = 56°-58° (éther de pétrole)
conforme à la littérature.

3 - Trichloro-5,5,5 méthyl-3 pentanol-4 one-2

A - 165 g (1 m) d'hydrate de chloral
102 g (1 m) d'anhydride acétique 70 heures à 60°
80 g (1,1 m) de méthyléthylcétone
34 g (10 %) d'acétate de sodium

Après cristallisation du céto1 linéaire (6 g)

119 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH(CH}_3\text{)-COCH}_3$ Rdt = 58 %

B - 108 g (1,5 m) de méthyléthylcétone

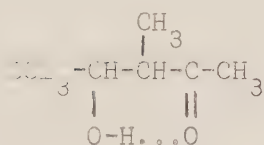
128 g (0,75) de TiCl_4

225 g (1,5 m) de chloral anhydre

Après cristallisation du céto1 linéaire (3 g)

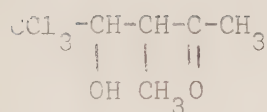
223 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH(CH}_3\text{)-CO-CH}_3$ Rdt = 67 %

Ce dernier céto1 existe sous deux formes en proportions variables suivant la durée du chauffage ; par chauffage prolongé, on augmente la proportion de la forme chélatée, que l'on sépare par chromatographie sur colonne (SiO_2 ; CHCl_3)



F = 45°

$n_D^{23} = 1,4877$ (surfusion)



F = 65°

$n_D^{23} = 1,4948$ (surfusion)

(Litt. : 1 seul céto1 : $E_{17} = 135\text{-}8^\circ$ (29) ; F = 57° (28).)

4 - Trichloro-1,1,1 heptanol-2 one-4

A - 165 g (1 m) d'hydrate de chloral

102 g (1 m) d'anhydride acétique

20 heures à 70°

100 g (1,1 m) de méthylpropylcétone

36 g (10 %) d'acétate de sodium

donnent 99 g du mélange de cétoles ; le linéaire cristallise :

18 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-C}_3\text{H}_7$ Rdt = 8 %

B - 86 g (1 m) de méthylpropylcétone

95 g (0,5 m) de TiCl_4

150 g (1 m) de chloral anhydre

donnent 105 g du mélange de cétoles ; le linéaire cristallise :

60 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-C}_3\text{H}_7$ Rdt = 25 %

F = 51° (Litt. : 50-51°)

5 - Trichloro-5,5,5 éthyl-3 pentanol-4 one-2

A - 165 g (1 m) d'hydrate de chloral

102 g (1 m) d'anhydride acétique

20 heures à 70°

100 g (1,1 m) de méthylpropylcétone

36 g (10 %) d'acétate de sodium

Après cristallisation du cétole linéaire, on isole :

81 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CO-CH}_3$ Rdt = 35 %

B - 86 g (1 m) de méthylpropylcétone

95 g (0,5 m) de TiCl_4

150 g (1 m) de chloral anhydre

Après cristallisation du cétole linéaire, on isole :

45 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CO-CH}_3$ Rdt = 20 %

$E_{14} = 134^\circ$ $n_D^{17} = 1,470$

6 - Trichloro-6,6,6 méthyl-2 hexanol-5 one-3

A - 165 g (1 m) d'hydrate de chloral
100 g (1,1 m) de méthylisopropylcétone
102 g (1 m) d'anhydride acétique
36 g (10 %) d'acétate de sodium
90 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-CH(CH}_3)_2$ Rdt = 55 %
20 heures à 70°

B - 16 g (1 m) de méthylisopropylcétone
95 g (0,5 m) de TiCl_4
150 g (1 m) de chloral anhydre
20 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-CH(CH}_3)_2$ Rdt = 10 %
 $E_{14} = 145^\circ$ F = 85° (éther de pétrole)
(Ces constantes sont conformes à la littérature)

7 - Trichloro-1,1,1 octanol-2 one-4

A - 85 g (0,5 m) d'hydrate de chloral
51 g (0,5 m) d'anhydride acétique
60 g (0,6 m) de méthylbutylcétone
20 g (10 %) d'acétate de sodium
5 jours, 60°

On obtient 44 g du mélange de cétoles ; le linéaire cristallise :

38 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-C}_4\text{H}_9$ Rdt = 30 %
F = 45°C (éther de pétrole) (Litt. : 45,5)

Les 6 g de cétole restant contiennent un mélange des deux cétoles ; nous n'avons pu isoler le trichloro-5,5,5 propyl-3 pentanol-4 one-3

8 - Trichloro-1,1,1 méthyl-6 heptanol-2 one-4

A - 165 g (1 m) d'hydrate de chloral
102 g (1 m) d'anhydride acétique
125 g (1,25 m) de méthylisobutylcétone 96 heures à 35°
40 g (10 %) d'acétate de sodium

128 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$ Rdt = 50 %

B - 67 g (2/3 m) de méthylisobutylcétone

63 g (1/3m) de TiCl_4

100 g (10 %) d'acétate de sodium

96 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH(CH}_3)_2$ Rdt = 61 %

$E_{12} = 140^\circ$ F = 90°-91° (éther de pétrole)

(ces constantes sont conformes à la littérature)

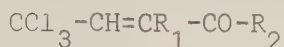
9 - Trichloro-6,6,6 diméthyl-2,2 hexanol-5 one-3

A - 99 g (0,6 m) d'hydrate de chloral
61 g (0,6 m) d'anhydride acétique 90 heures à 90°
75 g (0,75 m) de méthyltertobutylcétone
23 g (10 %) d'acétate de sodium

23 g de $\text{CCl}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CO-C(CH}_3)_3$ Rdt = 15 %

F = 114° (isopropanol) conforme à la littérature

II - Préparation des cétones éthyléniques trichlorées :



Le passage d'un cétol à la cétone éthylénique correspondante par déshydratation du cétol est facile pour le premier terme, plus délicate pour les cétoles supérieurs puisqu'il y a isomérisation de la cétone.

Divers modes de déshydratation ont été essayés : la distillation lente sur 10 % de sulfate acide de potassium (29), donne des bons résultats : on distille lentement la cétone ; le mélange eau-cétone est décanté, la cétone séchée sur chlorure de calcium et redistillée en présence de benzène qui entraîne l'eau sous forme d'un azéotrope.

La distillation en présence d'acide phosphorique ou d'iode, ou par entraînement azéotropique par le benzène est sans succès ; le passage par l'acétate du cétol, suivi de la pyrolyse de celui-ci donne le mélange de cétones éthyléniques.

CAUJOLLE (28) passe du cétol au dérivé bromé par action de HBr à 64 %, puis à la cétone éthylénique par action de diéthylamine ; cette méthode a été employée avec succès pour les cétoles linéaires, toutes les opérations se faisant à froid : le cétol est mis en contact à 25° avec un excès d'HBr à 62 % pendant 3 à 5 jours, puis extrait au chlorure de méthylène, lavé et séché ; après avoir chassé le chlorure de méthylène, on reprend par de l'éther de pétrole ; le cétol n'ayant pas réagi cristallise et est séparé du dérivé bromé ; celui-ci distille mal, aussi avons-nous fait réagir directement la diéthylamine sur le dérivé bromé

dissous dans de l'éther de pétrole : après deux heures à froid, la réaction est totale, on filtre le sel formé et chasse l'excès d'amine et l'éther sous vide, on obtient ainsi la cétone éthylénique cherchée, et qui n'a pas subi de transpositions.

1 - Trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2

227 g du cétol : trichloro-5,5,5 pentanol-4 one-2

23 g de sulfate acide de potassium

-----> 175 g de $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-CO-CH}_3$ Rdt = 85 %

$E_{14} = 88-90^\circ$ $F = 26^\circ$ (conforme à la littérature)

$n_D^{20} = 1,5027$

2 - Trichloro-5,5,5 méthyl-3 pentène-3 one-2

18 g de trichloro-5,5,5 méthyl-3 pentanol-4 one-2

2 g de KHSO_4

-----> 6 g de $\text{CCl}_3\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CO-CH}_3$ Rdt = 37 %

$E_{17} = 103$ (Litt. : $E_{12} = 82^\circ (29)$)

$n_D^{20} = 1,509$

10 g de cétol

25 ml d'HBr 62 %

-----> 5 g de $\text{CCl}_3\text{-CHBr-CH(CH}_3\text{)-CO-CH}_3$ Rdt = 45 %

(trichloro-5,5,5 bromo-4 méthyl-3 pentanone-2)

$E_{15} = 90-95^\circ$

Ce dérivé bromé est instable

3 - Trichloro-6,6,6 hexène-4 one-3

A - 6 g de trichloro-6,6,6 hexanol-5 one-3

20 ml d'HBr 62 % pendant 48 heures

-----> 3,67 g de $\text{CCl}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ Rdt = 50 %

(trichloro-6,6,6 bromo-5 hexanone-3)

$$n_D^{24} = 1,510$$

B - 3,67 g du dérivé bromé dans 20 ml d'éther de pétrole

1 g de diéthyl amine, 2 heures à froid

-----> 2,5 g de $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-CO-C}_2\text{H}_5$ Rdt = 95 %

$$n_D^{25} = 1,495$$

4 - Trichloro-1,1,1 heptène-2 one-4

A - 10 g de trichloro-1,1,1 heptanol-2 one-4

25 ml d'HBr 62 % , 5 jours à 25°

-----> 9 g de $\text{CCl}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{-CO-C}_3\text{H}_7$ Rdt = 70 %

(trichloro-1,1,1 bromo-2 heptanone-4)

$$n_D^{23} = 1,504$$

B - 9 g du dérivé bromé (0,03 m) dans de l'éther de pétrole

2,5 g (0,033 m) de diéthylamine

-----> 6 g de $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-CO-C}_3\text{H}_7$ Rdt = 90 %

5 - Trichloro-6,6,6 méthyl-2 hexène-4 one-3

A - 20 g de trichloro-6,6,6 méthyl-2 hexanol-5 one-3

50 ml d'HBr. 62 % , 5 jours à 25°

-----> 18 g de $\text{CCl}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{-CO-CH(CH}_3)_2$ Rdt = 70 %

(trichloro-6,6,6 bromo-5 méthyl-2 hexanone-3)

$n_D^{20} = 1,429$

B - 600 mg du dérivé bromé dans 5 ml d'éther de pétrole

300 mg de diéthylamine, 2 heures à 25°

-----> 400 mg de $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-CO-CH(CH}_3)_2$ Rdt = 90%

$n_D^{20} = 1,495$

6 - Trichloro-1,1,1 octène-2 one-4

A - 10 g de trichloro-1,1,1 octanol-2 one-4

30 ml d'HBr 62 % , 4 jours à 20°

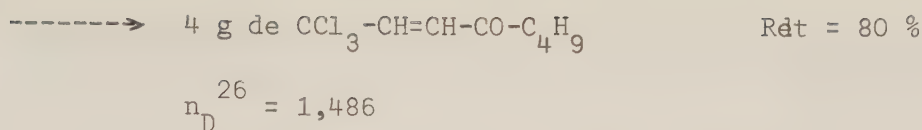
-----> 7 g de $\text{CCl}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{-CO-C}_4\text{H}_9$ Rdt = 57 %

(trichloro-1,1,1 bromo-2 octanone-4)

$n_D^{20} = 1,496$

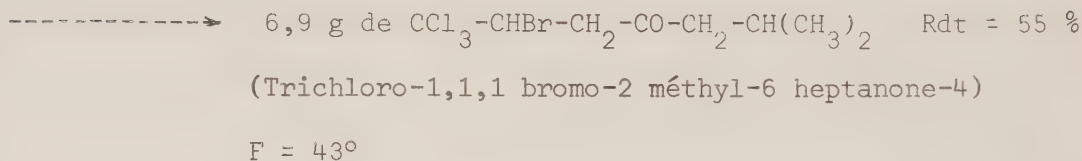
B - 7 g du dérivé bromé dans 30 ml d'éther de pétrole

1,6 g de diéthylamine, 2 heures à 25°

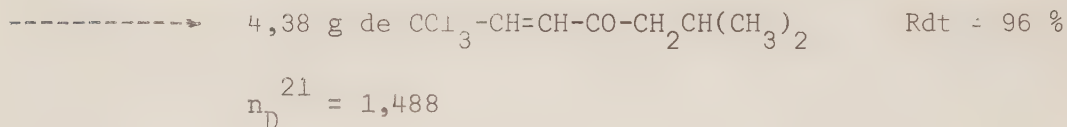


7 - Trichloro-1,1,1 méthyl-6 heptène-2 one-4

A - 10 g de trichloro-1,1,1 méthyl-6 heptanol-2 one-4
 30 ml d'HBr 62 %, 7 jours à 20°

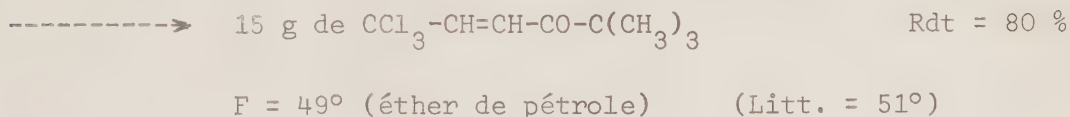


B - 6,25 g de dérivé bromé dans 20 ml d'éther
 1,50 g de diéthylamine, 3 heures à 20°



8 - Trichloro-6,6,6 diméthyl-2,2 hexène-4 one-2

23 g de trichloro-6,6,6 diméthyl-2,2 hexanol-5 one-3,
 distillé en présence de 2 g de KHSO_4



III - Préparation des cétones éthyléniques trichlorées isomères :

Ces cétones correspondent soit à la transposition 1-3 (allylique), soit à la transposition 1-5 (transfert cyclique) :

A - Trichloro-3,5,5 pentène-4 one-2

1 - Synthèse de cette cétone

a - formation de la dichloro-5,5 pentène-4 one-2 :

Après dissolution de 54 g (0,3 m) de trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 dans 48 g (0,8 m) d'acide acétique, on ajoute peu à peu 27 g (0,4 m) de poudre de zinc, de façon à maintenir la température à 50°

On agite une heure, hydrolyse, extrait à l'éther, lave et sèche :

-----> 37 g de $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ Rdt = 85 %
 $E_{12} = 75^\circ$ $n_D^{20} = 1,481$ (conforme à la Litt.)

b - chloration en position allylique .

37 g (0,25 m) de la cétone dichlorée
200 ml de CCl_4

45 g (0,28 m) de N-chlorosuccinimide
pincée d'Azo-bis isobutyronitrile
chauffer à reflux 5 heures.

La réaction est terminée quand toute la chlorosuccinimide

est transformée en succinimide qui flotte sur le tétrachlorure de carbone. On filtre la succinimide, lave et sèche, puis distille la phase organique.

-----> 25 g de $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CO}-\text{CH}_3$ Rdt = 55 %

$E_{14} = 87-88^\circ$

/ - transposition allylique directe

a - chauffage en tubes scellés

1 g de trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 chauffé 1 heure en tube scellé à 150° ; après reprise par un solvant, filtration des résines, on observe par chromatographie en phase vapeur (Aérogaph A 700. Ucon Polar $10' \times 1/4''$, 60 ml $\text{H}_2/\text{min.}$, 115°), la présence d'environ 20 % de la forme transposée.

b - à froid, en présence d' AlCl_3

1 g de trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 dans 5 ml de chlorure de méthylène, et 0,7 g de chlorure d'aluminium ; après 4 heures d'agitation à température ambiante, on hydrolyse, lave et sèche.

Par C.P.V., on observe la présence de 45 % de :
trichloro-3,5,5 pentène-4 one-2

c - Trichloro-1,1,5 ène-1 ones-4 : $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CHCl}-\text{R}$

La transposition 1-5 se fait par distillation de la cétone $\alpha\beta$ éthylénique $\gamma\gamma\gamma$ trichlorée, sous pression réduite, en présence d'environ 0,5 % d'acide para-toluène sulfonique.

La transposition est lente, nous n'avons pas toujours pu obtenir la forme transposée pure, mais elle a toujours été mise en évidence en proportions notables, même par simple distillation du céto1 sur KHSO_4 .

1 - Trichloro-2,6,6 hexène-5 one-3

2 g de trichloro-6,6,6 hexène-4 one-3, avec une trace d'acide P.T.S., distillés sous 20 mm ($\sim 120^\circ$) donne 1 g d'un mélange contenant :

70 % de $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$ Rdt = 35 %

2 - Trichloro-1,1,5 heptène-1 one-4 :

5 g de trichloro-1,1,1 heptène-1 one-4 avec une trace d'acide P.T.S. :

-----> 3 g de $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CHCl}-\text{C}_2\text{H}_5$ Rdt = 60 %

$E_{22} = 127^\circ$

$n_D^{28} = 1,491$

3 - Trichloro-2,6,6 méthyl-2 hexène-5 one-3 et
Dichloro-6,6 méthyl-2 hexadiène-1,5 one-3

10 g de trichloro-6,6,6 méthyl-2 hexène-4 one-3 plus

1 g d'acide P.T.S.

donne à 115° sous 22 mm un mélange de trois cétones dont celle de départ ; par redistillations en présence d'acide P.T.S. on obtient un mélange de :

30 % $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$ Rdt = 5 %

70 % $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Rdt = 12 %

4 - Trichloro-1,1,5 octène-1 one-4

4 g de trichloro-1,1,1 octène-2 one-4 plus de l'acide P.T.S.
donne à 135° sous 22 mm, 2,5 g d'un mélange de cétone non trans-
formée et de la cétone cherchée, soit :

-----> 75 % de $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CHCl}-\text{C}_3\text{H}_7$: Rdt = 46 %

5 - Trichloro-1,1,5 méthyl-6 heptène-1 one-4

8 g de trichloro-1,1,1 méthyl-o heptène-2 one-4 distillés lente-
ment sur une trace d'acide P.T.S. :

-----> 4 g de $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CHCl}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ Rdt = 50 %

$E_{30} = 1,4411$

$n_D^{21} = 1,493$

IV - Formation des semicarbazones :

3 - Cas des pentènes

Les semicarbazones des trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2
et trichloro-3,5,5 pentène-4 one-2 sont identiques ; la

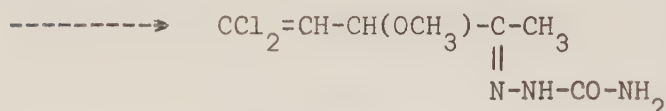
trichloro-5,5,5 méthyl-3 pentène-3 one-2 donne un résultat similaire ; ceux-ci sont fonction du solvant utilisé :

1 - Trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2

a - Méthanol :

4 g de trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 ou de trichloro-3,5,5 pentène-4 one-2 en solution dans du méthanol, sont versés dans une solution hydrométhanolique de 3 g de chlorhydrate de semicarbazide et 2,5 g de pyridine.

Le mélange se colore en rouge, puis en jaune, on obtient alors la précipitation de la semicarbazone :



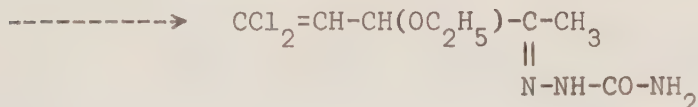
(semicarbazone de la dichloro-5,5 méthoxy-3 pentène-4 one-2)

F = 177° (alcool absolu)

conforme à la littérature

b - Ethanol :

même mode opératoire :

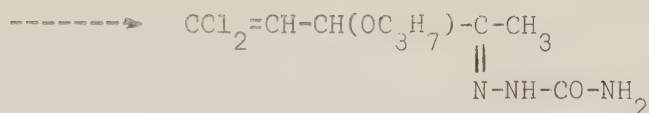


(semicarbazone de la dichloro-5,5 éthoxy-3 pentène-4 one-2)

F = 132° (cyclohexane) (Litt. 132-133°)

c - Alcool propylique :

même mode opératoire :

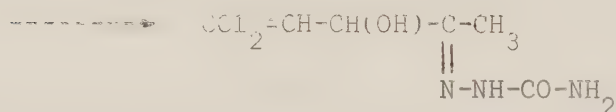


(semicarbazone de la dichloro-5,5 propoxy-3 pentène-4 one-2)

F = 162°

d - Alcool tertiobutylique :

même mode opératoire :



(semicarbazone de la dichloro-5,5 hydroxy-3 pentène-4 one-2)

F = 141° (avec décomposition).

Cette semicarbazone est instable et n'a pu être recristallisée ;
l'analyse sur le produit brut donne la formule :



	C %	H %	O %	N %	Cl %
trouvé	32,56	4,17	15,16	20,10	27,34
calculé	31,71	4,40	14,09	18,41	31,26

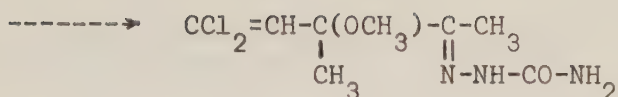
e - Maxanne :

selon le même procédé, on obtient l'hydrazoformamide :



Trichloro-5,5,5 méthyl-3 pentène-3 one-2

De la même façon, cette cétone en milieu méthanolique donne :



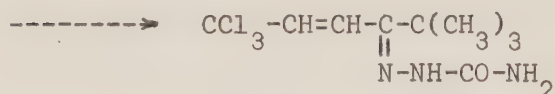
(semicarbazone de la dichloro-5,5 méthyl-3 méthoxy-3 pentène-4 one-2)

F = 164° (alcool 50°)

B - cas des autres cétones éthyléniques

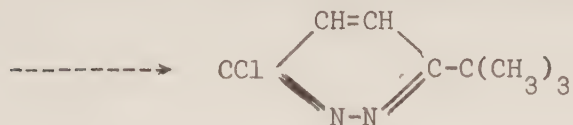
1 - Trichloro-6,6,6 diméthyl-2,2 hexène-4 one-3

4 g de cétone dans 10 ml de méthanol dans une solution hydromé-
thanolique de 3 g de chlorhydrate de semicarbazide tamponné par
2,5 g de pyridine :



F = 135° (Litt. = 132-133°)

Par dissolution à chaud de la semicarbazone dans du méthanol,
on obtient la pyridazine :

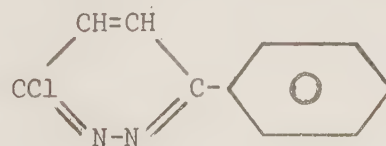


(tertiobutyl-5 chloro-2 pyridazine)

F = 70° (alcool 95°)

2 - (Trichloro-3,3,3 propylène-1) phényl cétone

Avec le même mode opératoire, on obtient (6) directement la
pyridazine :



F = 162°

V - Composé intermédiaire

En employant le même mode opératoire que ci-dessus, avec du méthanol, de l'éthanol ou de l'alcool tertiobutylique comme solvant, et en maintenant la température inférieure à + 5°, on obtient la précipitation d'un composé coloré en rouge, indépendant du solvant employé ; on lave à l'eau glacée, puis sèche sur papier filtre :



Dosage d'azote par la méthode de KJELDAHL :

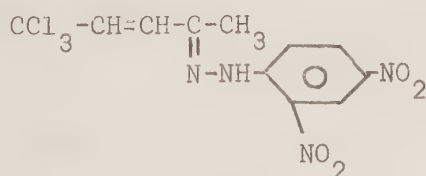
9,25 et 9,50 % N₂ : trouvé

9,33 % : calculé

Mis en suspension dans du méthanol, de l'éthanol ou de l'eau, on obtient la semicarbazone correspondante, fondant à 177°, 132° ou 141°.

VI - 2.4. Dinitro phényl hydrazone

La trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 ajoutée à une solution de 2.4. dinitro-phényl-hydrazine dans l'acide sulfurique donne l'hydrazone correspondante :



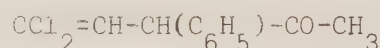
F = 156° (méthanol)

VII - Réactions de FRIEDEL et CRAFTS

1 - Dichloro-5,5 phényl-3 pentène-4 one-2

A 50 ml de benzène contenant 10 g d' AlCl_3 , maintenus à une température inférieure à 0° , on ajoute 9 g de trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 (I), ou de trichloro-3,5,5 pentène-4 one-2 (II) dissous dans 100 ml de dichloréthane ; après 2 heures d'agitation le dégagement d' HCl cesse, la solution est colorée en rouge, on hydrolyse, lave et sèche ; selon la cétone de départ, on obtient :

I -----> 5 g Rdt = 50 %



II -----> 4,5 g Rdt = 45 %

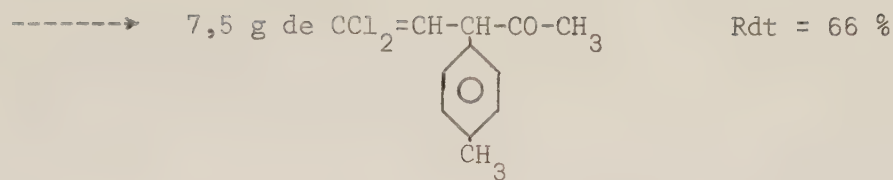
$E_{15} = 153-155^\circ$ (Litt. 151-153)

$n_D^{30} = 1,537$

Remarque : si l'on emploie du tétrachlorure de carbone comme solvant, au lieu de dichloréthane, on a formation dans le cas de la cétone II seulement, de benzophénone au lieu du produit attendu.

- Dichloro-5,5 paratolyl-3 pentène-4 one-2

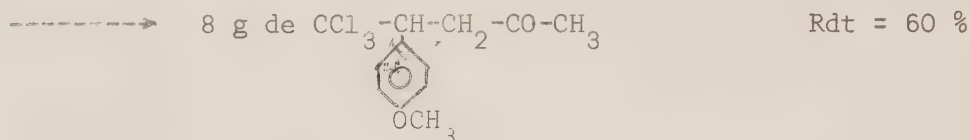
Dans 50 ml de toluène sec et 10 g d' AlCl_3 à 0° on ajoute lentement 9 g de trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 dans 100 ml de dichloréthane ; après 1 heure d'agitation, le dégagement d'acide chlorhydrique cesse ; on hydrolyse, lave et sèche :



$$E_{12} = 152-155^\circ \quad n_D^{22} = 1,5462$$

3 - Trichloro-5,5,5 (paraméthoxyphényl)-4 pentanone-2

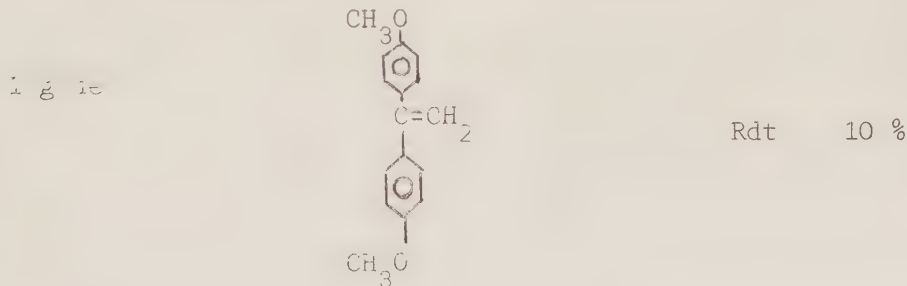
50 ml d'anisole, plus 10 g d' AlCl_3 à 0° . On ajoute 9g de la cétone trichlorée en 5' dans CCl_4 ou du dichloréthane ; après 2 heures d'agitation, la solution est mauve ; on hydrolyse, lave et sèche, puis distille l'anisole sous vide :



F = 91° (cyclohexane) conforme à la littérature

4 - (Paradiméthoxyphényl)-1,1 éthylène

Dans les mêmes conditions, la trichloro-3,5,5 pentène-4 one-2 (9 g) donne des résines en quantités importantes ; on distille :



F = 140° (cyclohexane) (Litt. $142-144^\circ$)

l'analyse indique : $C_{16}H_{16}O_2$

	C %	H %	O %
calculé	80,0	6,67	13,35
trouvé	79,26	6,48	13,60

Ce composé doit exister sous forme dimère ; la cryoscopie dans du benzène donne une masse de 115 g, soit sensiblement la moitié de la masse moléculaire ($M = 240$).

L'équilibre monomère-dimère a été étudié dans divers milieux, principalement acides, par EVANS (35) et de nombreux autres auteurs.

VIII - Addition d'alcool



Ces réactions ont été réalisées en milieu neutre, acide ou alcalin.

- milieu neutre : ébullition de 10 g de trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 dans un excès d'alcool pendant plusieurs heures ; la réaction est effectuée à 95 % après 5 heures pour le méthanol.

- milieu acide :
- HCl : même procédé, plus 1 % d'acide chlorhydrique ; ébullition une heure.
- $TiCl_4$: 50 ml d'alcool, plus 10 g de cétone et 0,5 ml de $TiCl_4$ à froid, 5 jours.
- $AlCl_3$: 50 ml d'alcool, 10 g de cétone, 7 g d' $AlCl_3$ à reflux une heure.

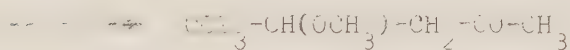
- milieu alcalin : 16 g de cétone dans 100 ml d'alcool ; on verse l'alcoolate dans la solution, goutte à goutte, à froid ; après 2 heures d'agitation, lavage par NH_4Cl aqueux, reprise

à l'éther, lavage et séchage.

Nous avons ainsi préparé :

1 - Trichloro-5,5,5 méthoxy-4 pentanone-2

Milieu	Température	Durée	Rdt en cétone saturée
neutre	reflux	5 heures	90 - 95 %
HCl	reflux	1 heure	70 - 80 %
HCl	20°	5 jours	55 %
HCl	reflux	1 heure	80 %
MeONa	20°	2 heures	60 %



$$E_{16} = 106^\circ$$

$$F = 25,5^\circ$$

$$n_D^{21} = 1,3350$$

$$d_4^{20} = 1,3373 \text{ g/cm}^3$$

R.M. trouvée : 46,37 à 20°

R.M. théorique : 46,47



	C %	H %	O %	Cl %
calculée	32,90	4,10	14,60	48,40
trouvée	32,95	4,05	14,58	48,40

Semicarbazone : F = 218° (alcool 100°)

4 DNPH F = 118°

Cinétique de l'addition du méthanol :

deux essais :

- A : 5 g cétone / 5 g méthanol (1m/5m)
- B : 5 g cétone / 1 g méthanol (1m/1m)

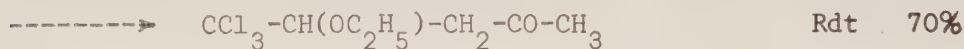
La réaction est suivie par chromatographie en phase vapeur, pendant 13 heures, à 40°.

La cinétique est du premier ordre par rapport à l'alcool :

$$\left. \begin{array}{l} k_A = 0,95 \quad 10^{-4} \text{ min}^{-1} \\ k_B = 1,02 \quad 10^{-4} \text{ min}^{-1} \end{array} \right\} k_m^{40^\circ} = 0,98 \quad 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

2 - Trichloro-5,5,5 éthoxy-4 pentanone-2

en milieu neutre, AlCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, nous obtenons :



$$E_{16} = 112^\circ$$

$$n_D^{23} = 1,4685$$

semicarbazone : F = 160° (alcool)

2-4DNPH F = 127°

3 - Trichloro-5,5,5 propoxy-4 pentanone-2

en milieu neutre, nous obtenons 60 % de :



$$E_{20} = 120^\circ$$

semicarbazone : F = 140° (méthanol 50°)

4 - Trichloro-5,5,5 butoxy-4 pentanone-2

en milieu neutre à chaud, ou en présence de TiCl_4 (6) :



$E_{12} = 128-130^\circ$ (conforme à la littérature)

semicarbazone : F = 140° (Litt. : 135°)

5 - Trichloro-5,5,5 benzyloxy-4 pentanone-2

en milieu neutre, ou en présence de TiCl_4 (6) :



$E_{12} = 180-184^\circ$ (conforme à la littérature)

semicarbazone : F = 165° (alcool) (litt. = 167°)

6 - Dichloro-5,5 méthoxy-3 pentène-4 one-2

Cette cétone a été synthétisée par HIRIGOYEN (6), par hydrolyse de la semicarbazone correspondante ; cette méthode nous a donné un spectre R.M.N. de référence qui nous a permis d'observer la présence de cette cétone dans le milieu réactionnel suivant :

Action du méthylate en milieu aprotique :

2 g de trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 dans 20 ml de DMSO ou de DMF anhydre à 10° ; on ajoute goutte à goutte 3,5 g de méthylate de sodium dissout dans 20 ml de DMSO ou de DMF.

Le mélange s'échauffe et devient noir ; après 1 heure d'agitation,

on lave à l'eau et extrait à l'éther ; par distillation, on obtient 5 g du mélange :

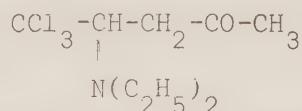


IX - Addition d'une amine secondaire

Trichloro-5,5,5 diéthylamino-4 pentanone-2

A 10 g de cétone dans 50 ml d'éther on ajoute à froid 10 g de diéthylamine dans 20 ml d'éther ; après reflux pendant 6 heures, on filtre les résines et évapore sous vide l'éther et l'amine.

Le composé obtenu est instable et ne distille pas ; un spectre de RMN montre la formation de 40 % de :



X - Addition d'acide chlorhydrique

Tétrachloro-4,5,5,5 pentanone-2

Par barbottage d'HCl sec dans une solution de la cétone dans du chloroforme, on obtient, en 5 heures, la cétone tétrachlorée avec un rendement voisin de 100 %



$$E_{15} = 108-110^\circ$$

$$n_D^{20} = 1,4961$$

XI - Action de l'éthylène glycol

1 - (Trichloro-3,3,3 propylène-1 yl)-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3

5 g de trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2

10 ml de glycol

5 gouttes de TiCl_4

3 jours en contact à froid, puis on hydrolyse, lave, sèche et distille rapidement :

-----> 3,5 g de $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-C-CH}_3$

Rdt = 57 %



$E_{20} = 104^\circ$

$F = 36^\circ$

2 - (Trichloro-1,1,3 propylène-1 yl)-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3

A - 5 g de trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2

5 g de glycol

8 mois à température ambiante, puis on distille rapidement :

----- g de $\text{CCl}_2\text{=CH-CHCl-C-CH}_3$

Rdt = 50 %



B - 5 g de cétone

10 g de glycol

100 ml de benzène sec

trace d'acide PTS

Dean-Stark

Après chauffage à reflux pendant plusieurs heures, quand la quantité d'eau atténuée a été recueillie dans le Dean Stark, on neutralise la solution, lave la phase benzénique et sèche sur

sulfate de sodium.

-----> 5,1 g de $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{C}-\text{CH}_3$

Rdt = 87 %

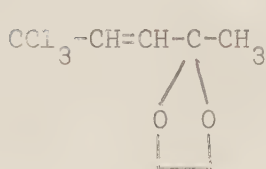


$E_{20} = 106^\circ$

$F = 48^\circ$

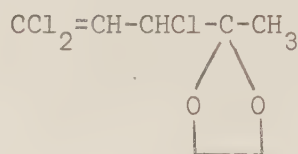
$n_D^{21} = 1,4990$

3 - Transposition allylique directe du (trichloro-3,3,3 propylène-1 yl)-2 méthyl-2 dioxolanne en (trichloro-1,1,3 propylène-1 yl)-2 méthyl-2 dioxolanne :



(I)

ac. PTS



(II)

La transposition de (I) en (II) s'effectue par chauffage doux et bref de (I) en présence d'acide paratoluènesulfonique, dans du tétrachlorure de carbone.

Après lavage, séchage et évaporation de CCl_4 , on obtient sensiblement 100 % du dioxolanne transposé (II).

XII - Action d'un organométallique

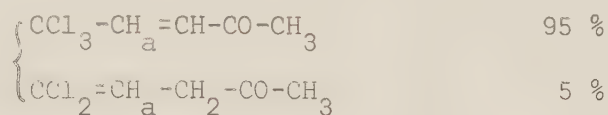
A - organocadmien

Le chlorure d'éthylcadmium est préparé suivant la méthode décrite par VOGEL (36), à partir du bromure d'éthyl magnésium (22 g) sur lequel on fait agir à 0°C , 16 g de chlorure de cadmium.

Quand tout le magnésien a disparu, on distille l'éther et le remplace par du benzène, on chauffe alors à reflux pour dissoudre l'organocadmien.

Après refroidissement à +5°, on ajoute 40 g (0,21 m) de cétone dans 50 ml de benzène et agite 4 heures à 40° ; on hydrolyse avec de la glace et de l'acide sulfurique, puis décante, lave et distille le benzène.

Par distillation sous vide ($E_{15} = 95-105^\circ$) on recueille 30 g du mélange :



Le dosage des deux corps en présence se fait par RMN : rapport des courbes d'intégration des protons H_a par rapport au groupement CH_3 tétra.

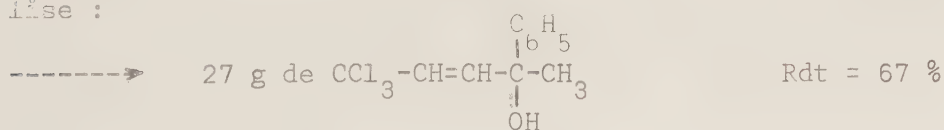
B - Organomagnésien

a) Trichloro-5,5,5 phényl-2 pentène-3 ol-2

35 g (0,2 m) de bromure de phénylmagnésium dans 250 ml d'éther à - 10° ; on ajoute lentement 30 g (0,16 m) de trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 de façon que la température reste inférieure à - 5°.

Après 2 heures d'agitation, on hydrolyse, lave et sèche.

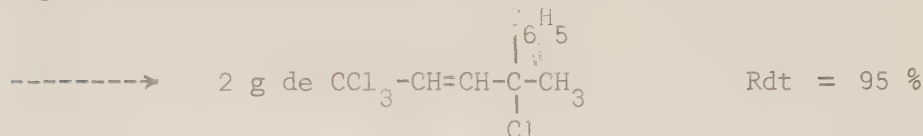
Le mélange contient une quantité variable de diphényle ; on chasse l'éther et le remplace par de l'éther de pétrole ; l'alcool cristallise :



F = 58° (éther de pétrole)

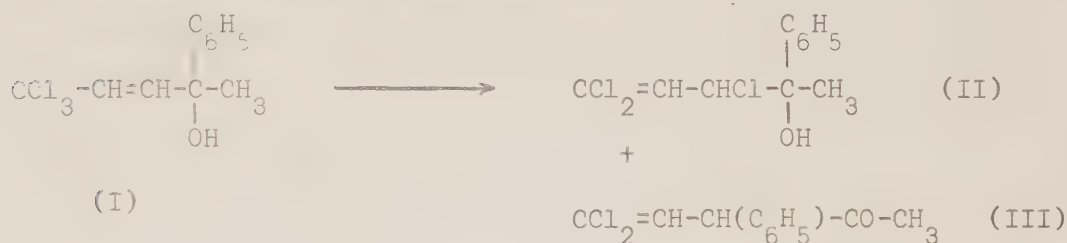
b) Tétrachloro-1,1,1,4 phényl-4 pentène-2

2 g de l'alcool ci-dessus dans un excès (5 g) de chlorure d'acétyle le tout est porté à 30° pendant 15 minutes, puis hydrolysé, repris au chloroforme, lavé et séché.



$$n_D^{26} = 1,596$$

1,1,1,4-tétrachloro-1,3,5 phényl-2 pentène-4 ol-2



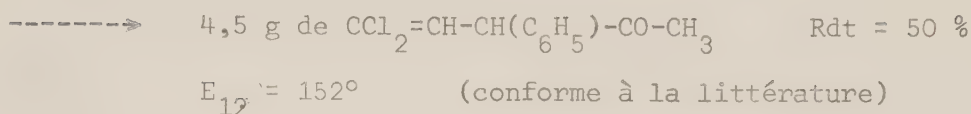
La transposition allylique est spontanée ; en un mois à 20°, le taux de transformation de (I) en (II) est d'environ 20 %.

Par distillation rapide de l'alcool (I), (E_{15} =150-160°) on obtient un mélange de l'alcool transposé (II) et de la cétone phénylée (III)

Par chauffage doux à 65° pendant 24 heures la proportion d'alcool (II) est plus importante, mais on ne peut éviter les réactions secondaires.

Ces deux composés (II) et (III) sont séparés par chromatographie sur colonne ($\text{SiO}_2/\text{CCl}_4$).

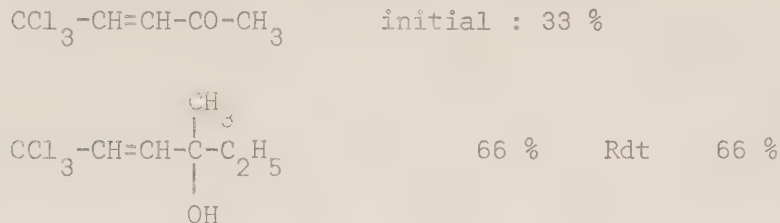
Par ébullition prolongée de 10 g de l'alcool (I), on obtient :



d) Trichloro-6,6,6 méthyl-3 hexène-4 ol-3

25 g (0,2 m) de bromure d'éthyl magnésium dans 250 ml d'éther à -10° ; on ajoute goutte à goutte 30 g (0,16 m) de trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 dans 80 ml d'éther.

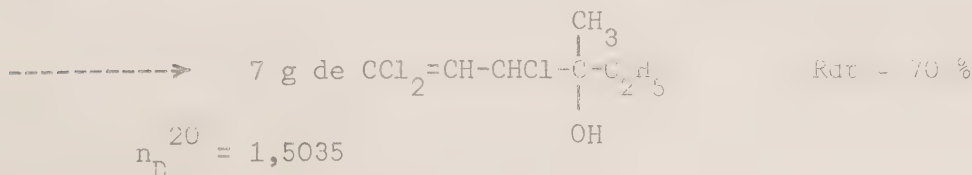
Après 4 heures d'agitation, on hydrolyse par de la glace et de l'acide sulfurique ; on décante, lave et sèche ; on a ainsi 35 g d'un mélange :



La trichloro-1,1,1 méthyl-4 hexène-2 ol-4 est séparée par chromatographie sur colonne (SiO_2 /éther de pétrole).

Trichloro-4,6,6 méthyl-3 hexène-5 ol-3

Par distillation de l'alcool trichloré en 1 (10 g), il se forme l'alcool transposé que l'on isole par chromatographie sur colonne ($\text{SiO}_2/\text{CCl}_4$) :



ETUDE
SPECTRALE.

I/ RESULTATS SPECTROMETRIQUES

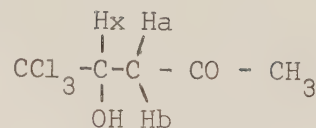
Nous avons utilisé les appareils suivants :

- Les spectres Infra Rouge ont été réalisés sur appareil PERKIN-ELMER, modèle 237.
- Le spectre Ultra Violet a été réalisé sur un appareil PERKIN-ELMER modèle 137.
- Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire ont été réalisés sur deux types d'appareil (60 MHz) :
 - . VARIAN A 60
 - . PERKIN-ELMER R 12

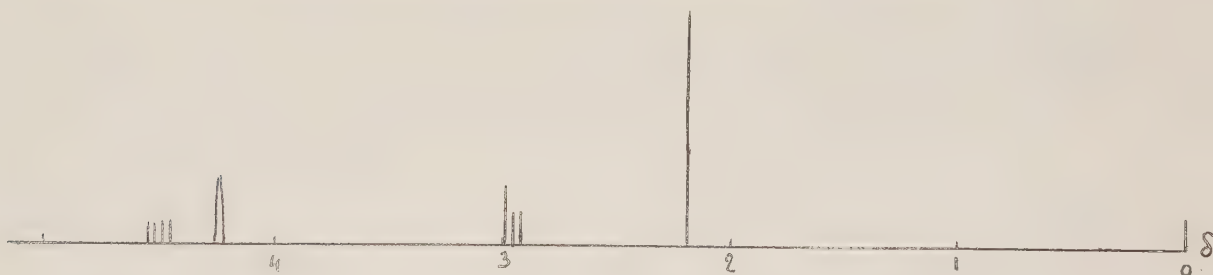
Nous remercions Monsieur le Professeur MAITTE pour l'aide qu'il nous a apportée en nous permettant de réaliser certaines études spectrométriques dans ses laboratoires.

A - Spectres des β cétoles $\gamma\gamma\gamma$ trichlorés :

1 - Trichloro-5,5,5 pentanol-4 one-2

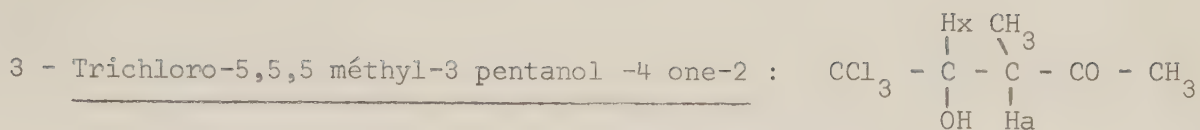


I.R.	cm^{-1} (CCl_4)	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12-CCl_4)
ν OH	3600-3450	CH_3	δ : 2,27	
ν CH	2930	Ha	2,95	(Jax : 6 Hz)
ν C=O	1725 (F)	Hb	3,0	(Jbx : 3 Hz)
δ CH	1365	Hx	4,60	
		Ho	4,30	



2 - Trichloro-6,6,6 hexanol-5 one-3 : $\text{CCl}_3 - \begin{array}{c} \text{Hx} \quad \text{Ha} \\ | \quad / \\ \text{C} - \text{C} - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad \backslash \\ \text{OH} \quad \text{Hb} \end{array}$

I.R.	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12-CCl_4)
ν OH	3590-3450 (F)	CH_3	1,02	(t) J = 7 Hz
ν CH	2980-2930	CH_2	2,55	(q)
ν C=O	1720 (F)	Ha	2,96	Jax = 8 Hz
δ CH	1415-1385 (M)	Hb	3,00	Jbx = 3
		Hx	4,73	
		Ho	4,10	

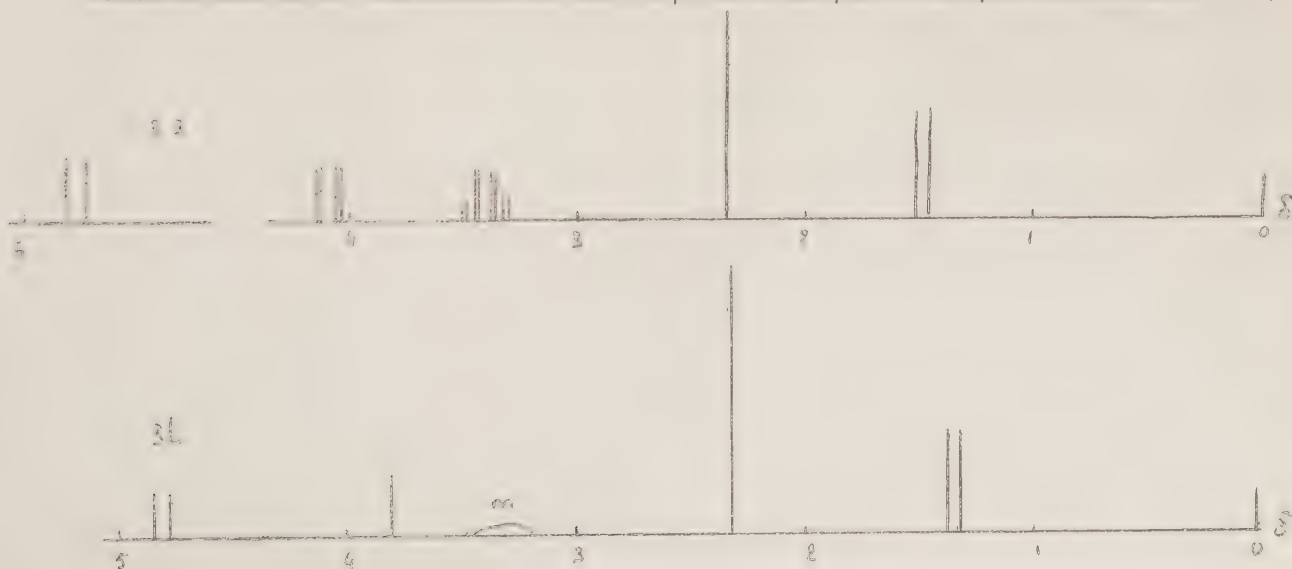


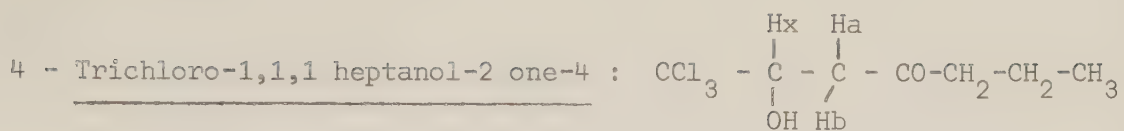
3a - céto1 chélaté :

I.R.	cm ⁻¹	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12-CDCl ₃)
ν OH	3370 (F)	CH ₃	1,45	(d) J = 7 Hz
ν CH	2980-2930-2880	CH ₃ -CO	2,30	(s)
ν C=O	1715-1700	Ha	3,50	(m) J = 7; Jax :2
ν CH	1420-1665	Hx	4,12	(m) Jax=2 Jxo =9
ν CCl	800-745	Ho	5,80	(d) Jxo=9

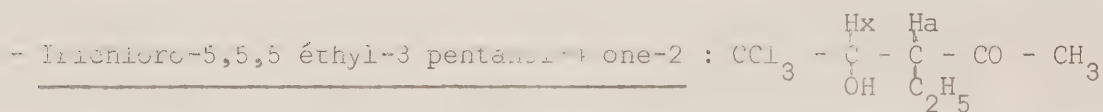
3b - céto1 non chélaté :

I.R.	cm ⁻¹	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12-CDCl ₃)
ν OH	3600-3420	CH ₃	1,30	(d) J = 7 Hz
ν CH	2980-2930-2880	CH ₃ -CO	2,28	(s)
ν C=O	1725	Ha	3,20	(m) J =7; Jax=4
ν CH	1415-1660	Hx	4,67	(d) Jax=4
ν CCl	810-770	Ho	3,72	(s)

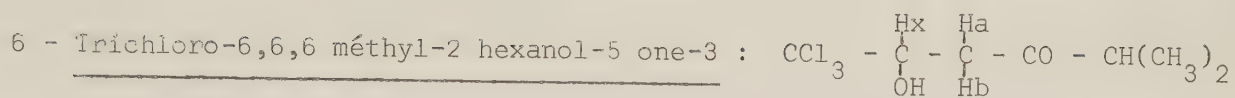




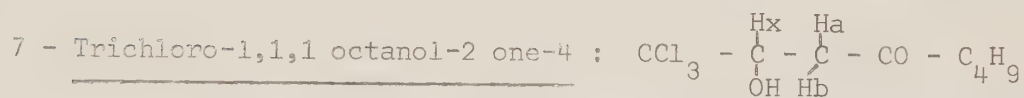
I.R.	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12-CCl_4)
OH	3390 (L)	CH_3	1,00	(t; J= 6Hz)
CH	2970-2930-2880 (M)	CH_2	1,75	(m)
C=O	1710 (F)	$\text{CH}_2\text{-CO}$	2,60	(t ; J' = 7 Hz)
C-H	800-780 (F)	Ha	3,04	(Jax = 7 Hz)
		Hb	3,10	(Jbx = 3)
		Hx	4,76	(Jax ; Jbx; Jx=4)
		HO	4,40	(Jxo = 4 Hz)



I.R.	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12-CDCl_3)
OH	3595-3390	CH_3	1,08	(t) J = 7 Hz
CH	2995-2940	CH_2	1,85	(m) J =7 ; J'=7
C=O	1700 (F)	$\text{CH}_3\text{-CO}$	2,37	(s)
CH	1420-1380	Ha	3,35	(m) J'=7 ; Jax=1,5
C-Cl	800-760 (F-F)	Hx	4,22	Jax=1,5 ; Jxo= 8
		HO	5,95	Jxo = 8



I.R.	cm^{-1} (CCl_4)	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CCl_4)
OH	3600-3490	$(\text{CH}_3)_2$	1,20	(d) J = 7 Hz
C=O	1715 (F)	CH(Me) ₂	2,67	(q) J = 7
		Ha	3,00	Jax = 7 Hz
		Hb	3,00	Jbx = 5
		Hx	4,65	
		HO	4,15	



I.R.	cm^{-1} (Fluorocube)	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CDCl_3)
OH	3400	CH_3	1,0	(t)
CH	2980-2940-2870 (F)	$(\text{CH}_2)_2$	~ 1,6	(m)
C=O	1710 (F)	CH_2CO	2,60	(t) J = 8 Hz
C-Cl	790 (F)	Ha	3,04	Jax = 7
		Hb	3,10	Jbx = 3
		Hx	4,65	
		HO	4,45	(d) Jxo = 4 Hz

8 - Trichloro-1,1,1 méthyl-6 heptanol-2 one-4 : $\text{CCl}_3 - \overset{\text{Hx}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} - \overset{\text{Ha}}{\underset{\text{Hb}}{\text{C}}} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

I.R.	ccm^{-1} (CCl_4)	R.M.N.	p.p.m.	(R.12- CDCl_3)
ν OH	3600-3340	$(\text{CH}_3)_2$	0,9	(d) J = 6 Hz
ν CH	2960-2935-2880	$\text{CH}(\text{Me})_2$	2,25	(m)
ν C=O	1685 (F)	$\text{CH}_2\text{-CO}$	2,28	(d) J' = 1,5 Hz
δ CH	1400-1370	Ha	2,92	Jax = 6,5 Hz
		Hb	2,93	Jbx = 4 Hz
		Hx	4,63	Jxo = 4,5
		HO	4,2	Jxo = 4,5

Trichloro-6,6,6 diméthyl-2,2 hexanol-5 one-3 : $\text{CCl}_3 - \overset{\text{Hx}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} - \overset{\text{Ha}}{\underset{\text{Hb}}{\text{C}}} - \text{CO} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$

R.M.N.	p.p.m.	(R.12- CDCl_3)
CH_3	1,20	(s)
Ha	3,10	Jax = 8 Hz
Hb	3,11	Jbx = 6
Hx	4,70	
HO	7,40	(s)

B - Cétones β éthers et leurs semicarbazones.



	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(A60- CDCl_3)
ν_{CH}	3000-2945-2850	$\text{CH}_3\text{-CO}$	2,17	(s)
$\nu_{\text{C=O}}$	1725-1720 (F)	Ha	2,93	Jax = 8 Hz
$\nu_{\text{C-O}}$	1160-1100-1040 (F)	Hb	2,97	Jbx = 3,5
$\nu_{\text{C-Cl}}$	790-760 (F)	CH_3O	3,62	(s)
		Hx	4,33	Jax ; Jbx

Semicarbazone :

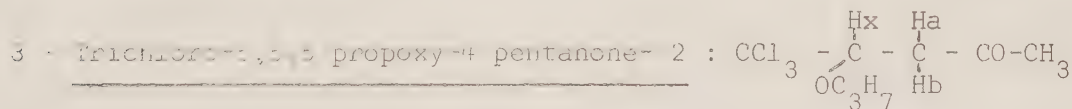
I.R.	cm^{-1} (vaseline)	R.M.N	p.p.m.	(R. 12-DMSO)
ν_{NH}	3495-3375	$\text{CH}_3\text{-CO}$	1,90	(s)
$\nu_{\text{amide I}}$	1670	Ha	2,70	
$\nu_{\text{C=N}}$	$\sim$ 1640	Hb	2,72	
$\nu_{\text{amide II}}$	1580	CH_3O	3,55	(s)
$\nu_{\text{C=O}}$	1105 (F)	Hb	4,55	
$\nu_{\text{C-Cl}}$	780 (F)	NH_2	6,25	
		NH	8,95	



I.R.	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CCl_3)
✓ CH	2980-2930-2920-2900	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)$	1,20	(t) J = 7 Hz
✓ C=O	1725 (F)	CH_3CO	2,25	(s)
δ CH	1400-1360	Ha	3,05	Jax = 7 Hz
✓ C-O	1165-1100-1050	Hb	3,07	Jbx = 3
✓ C-Cl	790-755	$\text{CH}_2\text{-O}$	3,97	(q) J = 7
		Hx	4,42	Jax ; Jbx

Semicarbazone :

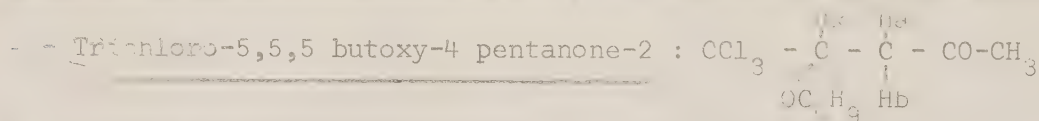
I.R.	cm^{-1} (vaseline)	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12-DMSO)
NH	3500-3390	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)$	1,10	(t) J = 7
amide I	1665	$\text{CH}_3\text{-C=N}$	2,00	(s)
C=N	1640	Ha, Hb	2,80	
amide II	1580	CH_2O	3,87	
C-O	1100-1040	Hx	4,60	
C=O	780	NH_2	6,25	
		NH	8,9	



I.R.	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CCl_4)
CH	2970-2940-2880	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)$	0,90	(t) J = 7 Hz
✓ C=O	1725 (F)	$\text{CH}_2(\text{CH}_3)$	1,55	
δ CH	1400-1360	Ha	2,94	Jax = 7 Hz
✓ C-O	1100	Hb	2,97	Jbx = 4 Hz
		CH_2O	3,85	(t) J = 6 Hz
		Hx	4,37	

Semicarbazone :

I.R.	cm ⁻¹ (vaseline)	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12-DMSO)
ν NH	3460	CH ₃ (CH ₂)	0,85	(t) J = 7 Hz
ν amide I	1690	CH ₂ (CH ₃)	1,47	
ν C=N	1650	CH ₃ -C=N	1,90	(s)
ν amide II	1575	Ha, Hb	~ 2,80	
ν C	1100	CH ₂ O	3,78	(t) J' = 7 Hz
		Hx	4,60	
		NH ₂	6,30	
		NH	9	



	cm ⁻¹	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12-pcc)
ν C=O	2970-2940-2880	H ₃ (CH ₂)	1,10	
	1720 (F)	(CH ₂) ₂	~ 1,50	
		CH ₂ -CO	2,30	(s)
δ CH	1400-1360	Ha	3,07	Jax = 5 Hz
	1165-1100-1040	Hb	3,10	Jbx = 5 Hz
		CH ₃	3,82	
		Hx	4,40	(m)

Semicarbazone :

I.R.	cm ⁻¹ (vaseline)	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12-DMSO)
ν NH	3460	CH ₃ (CH ₂)	1,15	
ν amide I	1690	(CH ₂) ₂	~ 1,30	
ν C=N	1650	CH ₃ -C=N	1,75	
ν amide II	1575	Ha, Hb	~ 2,70	
ν C	1100	CH ₂ O	3,55	
		Hx	4,40	
		NH ₂	6,20	
		NH	8,95	

C - Dérivés halogénés et produits d'addition

1 - Tétrachloro-4,5,5,5 pentanone-2 : $\text{CCl}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{-CO-CH}_3$

I.P.	cm^{-1}
✓ CH	3000-2960-2920
✓ CO	1720 (F)
δ CH	1410-1360
✓ C-Cl	770

2 - Trichloro-5,5,5 bromo-4 méthyl-3 pentanone-2 : $\text{CCl}_3\text{-CHx-CHa-CO-CH}_3$
Br CH₃

I.R.	cm^{-1} (CCl_4)	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CCl_4)
✓ CH	2980-2940-2880	$\text{CH}_3\text{-(CH)}$	1,25	(d) J = 6 Hz
✓ C=O	1730 (F)	$\text{CH}_3\text{-CO}$	2,20	(s)
δ C-H	1425-1365	Ha	~ 3,60	(m)
		Hx	5,92	(d) Jax = 9

3 - Trichloro-6,6,6 bromo-5 hexanone-3 : $\text{CCl}_3\text{-CHx-CHaHb-CO-CH}_2\text{-CH}_3$
Br

I.R.	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(R 12- CCl_4)
✓ CH	2980-2940-2900	$\text{CH}_3\text{-}$	1,10	(t) J = 8 Hz
✓ C=O	1725 (F)	$\text{CH}_2\text{-CO}$	2,55	(q) J = 8
δ CH	1410-1360	Ha	3,37	Jax = 8
		Hb	3,40	Jbx = 4
		Hx	5,12	

4 - Trichloro-1,1,1 bromo-2 heptanone-4 : $\text{CCl}_3-\underset{\text{Br}}{\text{CHx}}-\text{CHaHb}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CCl_4)
CH_3	0,95	(t) J = 7 Hz
CH_2	1,65	(m)
CH_2-CO	2,48	(t) J' = 7 Hz
Ha	3,35	Jax = 8 Hz
Hb	3,38	Jbx = 3,5
Hx	5,10	(m)

5 - Trichloro-6,6,6 bromo-5 méthyl-2 hexanone-3 : $\text{CCl}_3-\text{CHxBr}-\text{CHaHb}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

R.	cm^{-1} (CCl_4)	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CCl_4)
CH	2980 (F)-2940-2910-2880	CH_3	1,22	(d) J = 6 Hz
CO	1720 (F)	$\text{CH}(\text{Me})_2$	2,62	(q) J = 6
CH	1405-1355	Ha	3,42	Jax = 7 Hz
		Hb	3,44	Jbx = 5
		Hx	5,13	

6 - Trichloro-1,1,1 bromo-2 octanone-4 : $\text{CCl}_3-\text{CHxBr}-\text{CHaHb}-\text{CO}-\text{C}_4\text{H}_9$

R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CCl_4)
CH_3	1,05	
$(\text{CH}_2)_2$	1,60	
CH_2-CO	2,56	(t) J = 7 Hz
Ha	3,43	J = 8 Hz
Hb	3,47	J = 4 Hz
Hx	5,17	

7 - Trichloro-1,1,1 bromo-2 méthyl-6 heptanone 4: $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{Br-CH(CH}_3\text{)-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

I.R.	(cm^{-1} (CCl_4))	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12-CDCl_3)
ν CH	2975-2940-2880	CH_3	1,02	(d) J = 6 Hz
ν C=O	1725	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\sim 2,35$	(m)
ν CH	1420-1370	$\text{CH}_2\text{-CO}$	2,45	
		Ha	3,47	Jax = 6 Hz
		Hb	3,50	Jbx = 3 Hz
		Hx	5,27	

8 - Trichloro-5,5,5 (méthoxy-4 phényl)-4 pentanone-2 : $\text{CCl}_3\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)\text{-}$
 +
 CHaHb-CO-CH_3

R.M.N.	p.p.m.	(R. 12-CCl ₄)
CH ₃ -CO	2,05	(s)
CH ₃ -O	3,80	(s)
Ha	3,26	J _{ax} = 7 Hz
Hb	3,29	J _{bx} = 4 Hz
Hx	4,20	
Har	6,78	J 8 Hz
	7,32	

9 - Trichloro-6,5,5 diéthylamino-4 pentanone-2: $\text{CCl}_3-\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}}{\text{CHx}}-\text{CHaHb}-\text{CO}-\text{CH}_3$

R.M.N.	p.p.m.	(R. 12)
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)$	1,05	(t) J = 7 Hz
CH_3-CO	2,20	(s)
CH_2-N	$\sim 2,80$	(q) J = 7 Hz
Ha, Hb	$\sim 2,9$	
Hx	4,10	(m)

D - Cétones éthyléniques, et leurs semicarbazones

1 - Trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 : $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-CO-CH}_3$

b a

I R.	cm^{-1} (film)	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CCl_4)
ν_{CH}	3080-3060-3020	CH_3	2,35	(s)
$\nu_{\text{C=O}}$	1715-1685 (*) (F)	Ha	6,55	(d) J = 15 Hz
$\nu_{\text{C=C}}$	1645-1635	Hb	6,95	(d)
δ_{CH}	1430-1370			
$\delta_{\text{CH=}}$	965 (M)	UV : λ_{max} : 225 m μ		
$\nu_{\text{C-Cl}}$	770-735	(MeOH) ϵ_{max} : 10.600		

(*) existence des formes s-cis et s-trans

2-4. Dinitrophényl hydrazone : $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-C(=O)-CH}_3$
 b a N-NH-(C_6H_3)(NO_2)₂

R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CDCl_3)
CH_3	2,22	(s)
Ha	6,60	(d) J = 15 Hz
Hb	6,95	(d)

2 - Trichloro-3,5,5 pentène-4 one-2 : $\text{CCl}_2\text{=CH-CHCl-CO-CH}_3$

b a

I R.	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CCl_4)
ν_{CH}	3080 (F) 3020	CH_3	2,37	(s)
$\nu_{\text{C=O}}$	1740 (F)	Ha	5,05	(d) J = 9 Hz
$\nu_{\text{C-Cl}}$	1625	Hb	6,18	(d)
δ_{CH}	1430-1665			
$\nu_{\text{C-Cl}}$	775-730			

3 - Dichloro-5,5 pentène-4 one-2 : $\text{CCl}_2 = \underset{\text{b}}{\text{CH}} - \underset{\text{a}}{\text{CH}_2} - \text{CO} - \text{CH}_3$

I.R.	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12-CCl_4)
νCH	3070-3020	CH_3	2,18	(s)
$\nu \text{C=O}$	1730	Ha	3,33	(d) $J = 7 \text{ Hz}$
$\nu \text{C=CCl}_2$	1635	Hb	6,10	(t)
δCH	1370			
$\nu \text{C-Cl}$	775			

4 - Dichloro-5,5 méthoxy-3 pentène-4 one-2 : $\text{CCl}_2 = \text{CH} - \text{CH}(\text{OCH}_3) - \text{CO} - \text{CH}_3$

	cm^{-1} (CCl_4)	R.M.N.	p.p.m.	(A.60 - CCl_4)
νCH	3040-2990-2930-2830	$\text{CH}_3 - \text{CO}$	2,00	(s)
$\nu \text{C=O}$	1720-1690	$\text{CH}_3 - \text{CO}$	3,49	(s)
$\nu \text{C=CCl}_2$	1620	Ha	4,76	(d) $J = 8 \text{ Hz}$
δCH	1410-1350	Hb	6,00	(d)
$\nu \text{C-O}$	1110-1090			

5 - Trichloro-5,5,5 méthyl-3 pentène-3 one-2 : $\text{CCl}_3 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{CH}_3$

R.M.N.	p.p.m.	(A.60 CDCl_3)
$\text{CH}_3 - \text{CO}$	2,28	(s)
$\text{CH}_3 - \text{C}=\text{C}$	2,16	(d) $J = 1,5 \text{ Hz}$
H	7,20	(q)

6 - Dichloro-5,5 phényl-3 pentène-4 one-2 : $\text{CCl}_2=\text{CH}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{b}}{\text{CH}}}-\overset{\text{a}}{\text{CO}}-\text{CH}_3$

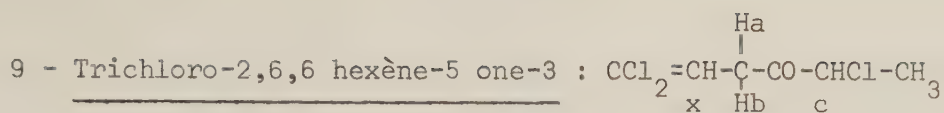
I.R.	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CCl_4)
✓ CH	3000-2980	CH_3	2,00	(d) $J = 9 \text{ Hz}$ (d)
✓ C=O	1730-1715 (F)	Ha	4,60	
✓ C= CCl_2	1625	Hb	6,45	
✓ δ CH	1430-1360	Har	7,21	
✓ C-Cl	755-705 (F)			

7 - Dichloro-5,5 (méthyl-4 phényl)-3 pentène-4 one-2 : $\text{CCl}_2=\text{CH}-\overset{\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3}{\underset{\text{b}}{\text{CH}}}-\overset{\text{a}}{\text{CO}}-\text{CH}_3$

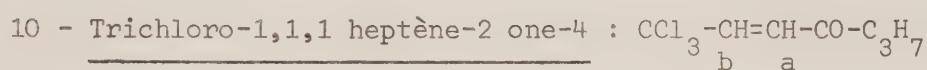
I.R.	cm^{-1} (CCl_4)	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CCl_4)
✓ CH	> 3000-2930-2880	CH_3-CO	2,00	(s)
✓ C=O	1720 (F)	$\text{CH}_3-\phi$	2,28	(s)
✓ C= CCl_2	1620	Ha	4,54	(d) $J = 9 \text{ Hz}$
		Hb	6,45	(d)
		Har	7,07	

8 - Trichloro-6,6,6 hexène-4 one-3 : $\text{CCl}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

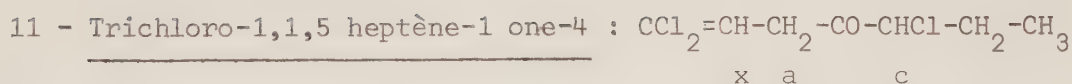
I.R.	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(R-12- CCl_4)
✓ CH	3040-2985-2940-2900-2890	CH_3	1,10	(t) $J = 8 \text{ Hz}$
✓ C=O	1710-1690 (F)	CH_2	2,70	(q) $J = 8 \text{ Hz}$
✓ C=C	1635	Ha	6,60	(d) $j = 14 \text{ Hz}$
✓ δ CH	1410-1360	Hb	7,07	(d)
✓ CH=	970 (F)			



I.R.	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CCl_4)
✓ CH	3060-3010-2980-2920	CH_3	1,60	(d) J = 7 Hz
✓ C=O	1720	Ha	3,48	(d) J'ax = 7 Hz
✓ C=CCl ₂	1625	Hb	3,52	(d) J'bx = 7 Hz
		Hc	4,37	(q) J = 7
		Hx	6,13	(t) J' = 7 Hz



R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CCl_4)
CH_3	0,97	(t) J = 7 Hz
CH_2	1,67	(m) J' = 7 Hz
CH_2-CO	2,61	(t)
Ha	6,55	(d) Jab = 15 Hz
Hb	7,03	(d)



I.R.	cm^{-1} (CCl_4)	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12 - CCl_4)
✓ CH	3060-2975-2940-2880	CH_3	1,03	(t) _j = 8 Hz
✓ C=O	1720 (F)	CH_2	1,90	(m)
✓ C=CCl ₂	1625	Ha	3,56	(d) Jax = 7
		Hc	4,13	(m)
		Hx	6,11	(t) Jax = 7

18 - Trichloro-1,1,5 méthyl-6 heptène-1 one-4: $\text{CCl}_2=\underset{\text{b}}{\text{CH}}-\underset{\text{a}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{c}}{\text{CO}}-\text{CHCl}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

R.M.N.	p.p.m.	(R, 12 -CCl ₄)
CH ₃	0,97	(d) J = 7 Hz
CH ₃	1,00	(d) J' = 7 Hz
CH(Me) ₂	2,30	(m) J' - J''
Ha	3,52	(d) Jab = 7 Hz
Hc	3,98	(d) J'' = 6 Hz
Hb	6,10	(t) Jab = 7 Hz

19 - Trichloro-6,6,6 diméthyl-2,2 hexène-4 one-3 : $\text{CCl}_3\text{-CH=CH-CO-C(CH}_3\text{)}_3$

R.	cm ⁻¹	R.M.N.	p.p.m.	(R.12-
CH	3040-2985-2880	CH ₃	1,22	(s)
C=O	1700 (F)	Ha	6,90	(d) Jab = 15 Hz
C=C	1625	Hb	7,10	(d)
CH	1400-1370			
CH:	965 (M)			

E - Semicarbazone de quelques cétones éthyléniques.

1 - S.C. de la dichloro-5,5 hydroxy-3 pentène-4 one-2: $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2)-\text{CH}_3$
b a

I.R.	cm^{-1} (vaseline)	R.M.N.	p.p.m.	(R.12 - DMSO)
✓ OH-NH	3490-3350 à 3150	$\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$	1,9	(s)
✓ amide I	1670	Ha	4,80	(d) $J_{ab} = 8 \text{ Hz}$
✓ C=N	(masqué)	Hb	6,10	(d)
✓ amide II	1590	NH_2	6,05	
✓ NH	770	NH	9,30	
		OH	2,40	

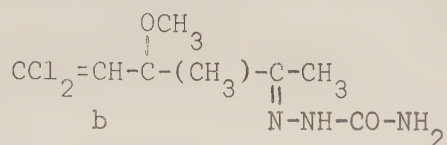
2 - S.C. de la dichloro-5,5 méthoxy-3 pentène-4 one-2: $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{C}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2)-\text{CH}_3$
b a

I.R.	cm^{-1} (vaseline)	R.M.N.	p.p.m.	(R.12 - DMSO)
NH	3490-3370 à 3150	$\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$	1,80	(s)
✓ amide I	1725	CH_3O	3,18	(s)
✓ C=N	1663	Ha	4,48	(d) $J_{ab} = 8 \text{ Hz}$
✓ amide II	1595	Hb	6,40	(d)
✓ C-O	1090	NH_2	6,33	
✓ NH	770	NH	~ 9,	

3 - S.C. de la dichloro-5,5 éthoxy-3 pentène-4 one-2:

$$\text{CCl}_2=\underset{\text{b}}{\text{CH}}-\underset{\text{a}}{\text{CH}}(\text{OC}_2\text{H}_5)-\underset{\text{N-NH-CO-NH}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3$$

5 - Semicarbazone de la dichloro-5-5 méthyl-3 méthoxy-3 pentène-4 one-2 :

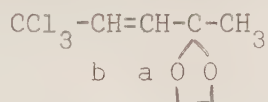


R.M.N.	p.p.m.	(R.12 - DMSO)
CH ₃ -C-O	1,40	(s)
CH ₃ -C=N	1,80	(s)
CH ₃ O	2,90	(s)
NH ₂	6,30	
Hb	6,60	
NH	9,20	

F - Quelques isomères allyliques trichlorés dérivés de la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2

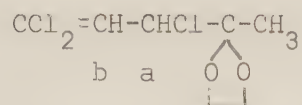
1 - Dioxolanne :

a) (trichloro-3,3,3 propylène-1 yl)-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3 :



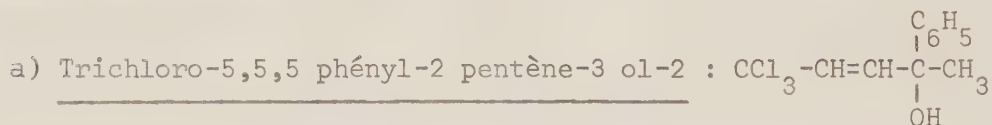
	cm ⁻¹	R.M.N.	p.p.m.	(R.12-CDCl ₃)
	inexistante	CH ₃	1,50	(s)
H	1380	(CH ₂) ₂	~ 3,95	(m)
CCl	1050 (F)	Ha	6,12	(d) Jab = 15 Hz
CH	970 (M)	Hb	6,45	(d)

b) (trichloro-1,1,3 propylène-1 yl)-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3 :

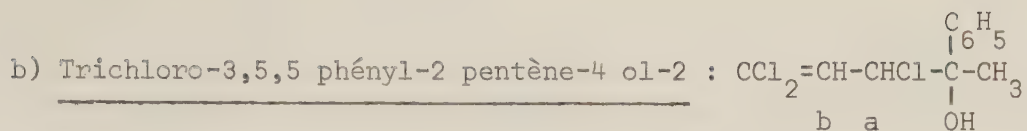


I.R.	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(R.12 - CDCl_3)
✓ CH=	3040	CH_3	1,40	(s)
✓ CH	2990-2940-2890	$(\text{CH}_2)_2$	4,05	(m)
✓ C=CCl ₂	1600-1500-1400	Ha	4,62	(d) Jab = 10 Hz
δ CH	1440-1375	Hb	6,05	(d)
✓ C-O	1210-1100-1035			

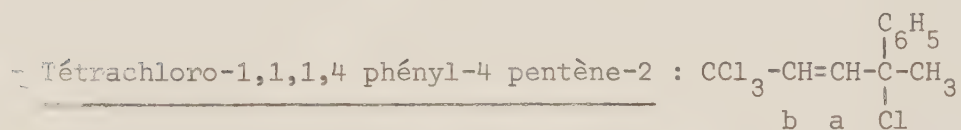
- Méthyl-phénylcarbinol



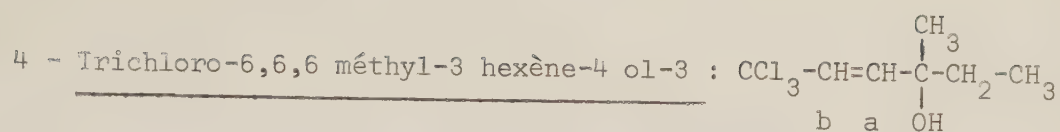
I.R.	cm^{-1} (CCl_4)	R.M.N.	p.p.m.	(R.12 - CCl_4)
CH	3600-3450	CH_3	1,60	(s)
CH	3080-3055-3020	Ha, Hb	6,40	(s)
CH	2980-2920	Har	7,30	
C=C	inexistant	OH	2,55	
C-H	3000			



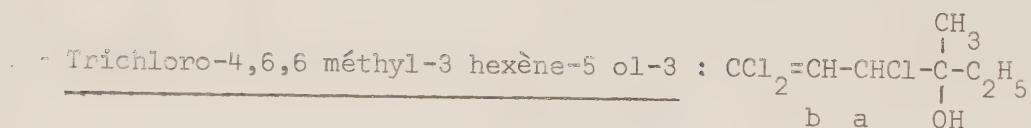
I.R.	cm^{-1} (CCl_4)	R.M.N.	p.p.m.	(R.12 - CCl_4)
✓ OH	3580-3490	CH_3	1,68	(s)
✓ CH	2980-2920-2850	Ha	4,92	(d) _{Jab = 10 Hz}
✓ C=CCl ₂	1620	Hb	5,95	(d)
δ CH	1380	HO	2,35	
		Har	7,30	



I R.	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(R.12 - CCl_4)
✓ CH	2990-2940-2880			
✓ C=C	1615	CH_3	2,10	(s)
δ CH	1450-1375	Ha	6,25	(d) _{Jab = 14 Hz}
δ CH=	960	Hb	6,55	(d)

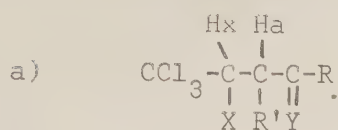


R.M.N.	p.p.m.	(R. 12- CCl_4)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)$	0,80	(t)
CH_2	1,60	(q)
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}$	1,30	(s)
Ha	6,15	
Hb	6,25	
OH	2,80	



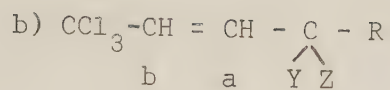
R	cm^{-1}	R.M.N.	p.p.m.	(R. 12 - CCl_4)
OH	3590-3460	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)$	0,95	(t)
OH	3060-2960-2925	CH_3-COH	1,30	(s)
CCl_2		Ha	4,60	(d) _{Jab = 10}
		Hb	6,15	(d)

TABLEAUX RECAPITULATIFS DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES :

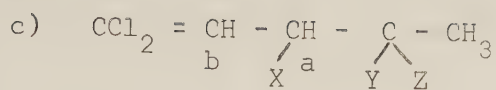


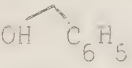
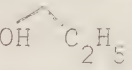
							R		
R		R'	X	Ha	Hb	Hx	CH ₃	CH ₂ (CO)	-CH<
H ₃ C	C	Hb	OH	2,95	3,00	4,60	2,27		
			OMe	2,93	2,97	4,33	2,17		
			OEt	3,05	3,07	4,42	2,25		
			OPr	2,94	2,99	4,37	2,20		
			OPh	3,07	3,10	4,40	2,30		
			NH ₂	2,90	~ 2,90	4,10	2,20		
			OMe	3,26	3,29	4,20	2,05		
		H ₂	OH	3,50	-	4,12	2,30		
			OH	3,20	-	4,67	2,28		
			Pr	3,60	-	5,92	2,20		
		Ph	-	3,35	-	4,22	2,37		
	N-NH	Hb	OMe	2,70	2,72	4,55	1,90		
			OEt	2,80	~ 2,80	4,60	1,90		
			OPr	2,80	~ 2,80	4,60	1,90		
			OBu	2,70	~ 2,70	4,40	1,75		
CH ₃ CH ₂	C	Hb	OH	2,96	3,00	4,10	1,09	2,55	
			Br	3,37	3,40	5,12	1,10	2,55	

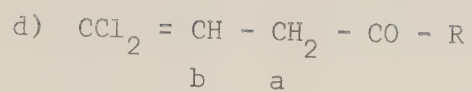
R	Y	R'	X	Ha	Hb	Hx	CH ₃	CH ₂ (CO)	-CH
C ₃ H ₇	O	Hb	OH	3,04	3,10	4,78	1,00	2,60	
			Br	3,35	3,38	5,10	0,95	2,48	
CH(CH ₃) ₂	O	Hb	OH	3,00	3,03	4,65	1,20	-	2,67
			Br	3,42	3,44	5,13	1,22		2,62
nC ₄ H ₉	O	Hb	OH	3,04	3,10	4,65	1,00	2,60	
			Br	3,43	3,47	5,17	1,05	2,56	
iso-C ₄ H ₉	O	Hb	OH	2,92	2,93	4,63	0,9	2,28	2,25
			Br	3,47	3,50	5,27	1,02	2,45	2,35
tert-C ₄ H ₉	O	Hb	OH	3,10	3,11	4,70	1,20		

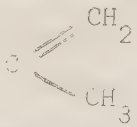


				R			J.L.B
R	Y	Z	Ha	Hb	CH ₃	CH ₂	
CH ₃	=O		6,55	6,95	2,35		15
	=N-... (2-4-DNPH)		6,60	6,95	2,22		15
C ₂ H ₅	=O		6,60	7,07	1,10	2,70	14
C ₃ H ₇	=O		6,55	7,03	0,97	2,61	15
iso C ₃ H ₇	=O		6,65	7,03	1,20		2,75 14
C ₄ H ₉	=O		6,55	7,02	0,95	2,60	14
iso C ₄ H ₉	=O		6,50	6,90	1,00	2,55	2,50 14
C ₄ H ₉	=O		6,90	7,10	1,22		15
	=N-NH-CONH ₂		6,55	6,55	1,1		
CH ₃			6,12	6,45	1,50		
	OH-CH ₂ -C ₆ H ₅		6,40	6,40	1,60		
	Cl-CH ₂ -C ₆ H ₅		6,25	6,55	2,10		14
	OH-CH ₂ -C ₂ H ₅		6,15	6,25	1,30		



X	Y Z	Ha ppm	Hb	CH ₃	Jab Hz
Cl		5,05	6,18	2,37	9
C ₆ H ₅	= O	4,65	6,45	2,00	9
C ₆ H ₄ -CH ₃		4,54	6,45	2,00	9
OCH ₃	= O	4,76	6,00	2,00	8
	=N-NH-CONH ₂	4,48	6,40	1,80	8
OH		4,80	6,10	1,30	8
O Et		4,65	6,00	1,90	7
O Pr		4,55	6,00	1,90	10
Cl		4,52	6,05	1,40	10
		4,50	5,95	1,68	10
		4,50	5,15	1,30	10



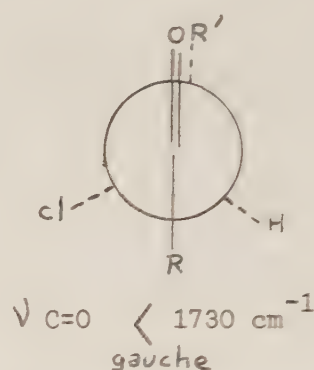
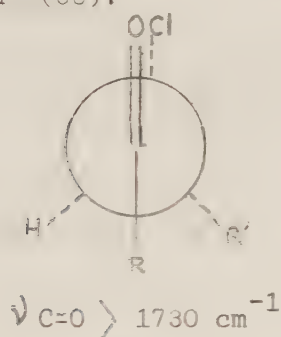
R	Ha ppm	db	Jad Hz
CH_3	3,33	6,11	7
$\text{CHCl}-\text{CH}_3$	3,50	6,15	7
$\text{CHCl}-\text{C}_2\text{H}_5$	3,56	6,11	7
$\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$	3,58	6,18	7
	3,58	6,18	7
$\text{CHCl}-\text{C}_3\text{H}_7$	3,55	6,05	6
$\text{CHCl. iso C}_3\text{H}_7$	3,52	6,10	7

II/ DISCUSSION DES RESULTATS SPECTROMETRIQUES.

Infra-Rouge :

. Les cétons α chlorés, présentent une bande ν OH associé entre 3590 et 3600 cm^{-1} , et due à une association avec l'halogène :
OH - - - Cl (37)

. Il est possible de déterminer la conformation des cétones α chlorées d'après la fréquence du carbonyle, grâce aux travaux de Caristan et Bod (38).



ainsi les cétones $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CHCl}-\text{R}$ seraient gauches, tandis que

$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CO}-\text{CH}_3$ seraient cis.

. La transposition d'une cétone $\gamma\gamma\gamma$ trichlorée en $\alpha\gamma\gamma$ ou $\alpha'\gamma\gamma$ trichlorée est caractérisée par l'apparition d'une bande vinylique $\nu \text{C}=\text{CCl}_2 = 1630$ à 1620 cm^{-1} (1), (4).

. La plupart des cétones $\alpha\beta$ éthyléniques existent sous les formes s-cis et s-trans ($\nu \text{C=O}$ s-cis $>$ $\nu \text{C=O}$ s-trans) (39).

. Les I.R. des semicarbazones sont en accord avec les valeurs données par Davison et Christie (40) et J. Fabian (41) :

nous trouvons ainsi :	ν amide I	$1695 \pm 25\text{ cm}^{-1}$	(1695 ± 5)
	$\nu \text{C=N}$	$1660 \pm 15\text{ cm}^{-1}$	$(1665 \text{ à } 1650)$
	ν amide II	1590 ± 10	(1595 ± 10)

R.M.N.

. Spectre des β cétoles, $\gamma\gamma$ trichlorés :

Les cétoles linéaires se distinguent très facilement des cétoles ramifiées par les protons que nous appellerons Ha, Hb et Hx :



Dans le premier cas, les protons Ha et Hb ne sont pas équivalents, et les constantes de couplage Jax et Jbx sont différentes ; Jab pour des protons géminés est faible : on a affaire à un système ABX, dont les protons Ha et Hb donnent deux quadruplets assimilables à deux doublets ; les déplacements des deux protons sont voisins ; nous prenons Jax et Jbx entre les deux pics principaux pour chaque proton.



Ce système se présente donc sous la forme d'un triplet dissymétrique d'intensités 2-1-1 ; nous le retrouverons pour tous les composés de la forme :



Les protons Ha des cétoles ramifiées donnent le multiplet attendu.

. La caractéristique du système ABX de $\text{CCl}_3-\underset{\substack{| \\ \text{X}}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$ est représentée

par un triplet 2-1-1 pour les protons AB $\text{Hb} \quad \text{Ha} + 4 \text{ Hz}$

Pour $\text{X} = \text{OH}$ ou OR $\delta \text{ Ha} = 2,90 \text{ à } 3,10 \text{ ppm}$

$\delta \text{ Hx} = 4,20 \text{ à } 4,60$

$\text{X} = \text{Br}$ $\delta \text{ Ha} = 3,35 \text{ à } 3,47$

$\delta \text{ Hx} = 5,10 \text{ à } 5,30$

. Le système AB de $\text{CCl}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{R}$ donne deux doublets très voisins, ayant l'aspect d'un quadruplet.

$\Delta (\delta \text{ a} - \delta \text{ b}) = 0,2 \text{ à } 0,50 \text{ ppm}$

$\delta \text{ Ha} = 6,50 \text{ à } 6,90$

$\text{Jab} = 14 \text{ à } 15 \text{ Hz}$

$\delta \text{ Hb} = 6,90 \text{ à } 7,10$

Ces cétones éthyléniques sont donc toutes trans. Pour les systèmes AB de

$\text{CCl}_3-\text{CH}=\underset{\substack{\diagup \text{X} \\ \diagdown \text{Y}}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ $\Delta (\delta \text{ a} - \delta \text{ b})$ est plus faible : $0 \text{ à } 0,30 \text{ ppm}$

$\delta \text{ Ha}, \delta \text{ Hb}$ moyen : $6,20 \text{ à } 6,40 \text{ ppm}$

(Colonge : $6,30 \text{ à } 6,50$ pour des tétrachlorolefines voisines (4))

. Le système AB de $\text{CCl}_2=\underset{\substack{| \\ \text{b}}}{\text{CH}}-\underset{\substack{| \\ \text{a}}}{\text{CHX}}-\underset{\substack{|| \\ \text{Y}}}{\text{C}}-\text{R}$ Présente deux doublets éloignés :

$\delta \text{ Ha} : 4,48 \text{ à } 5,05$

$\text{J} = 7 \text{ à } 10 \text{ Hz}$

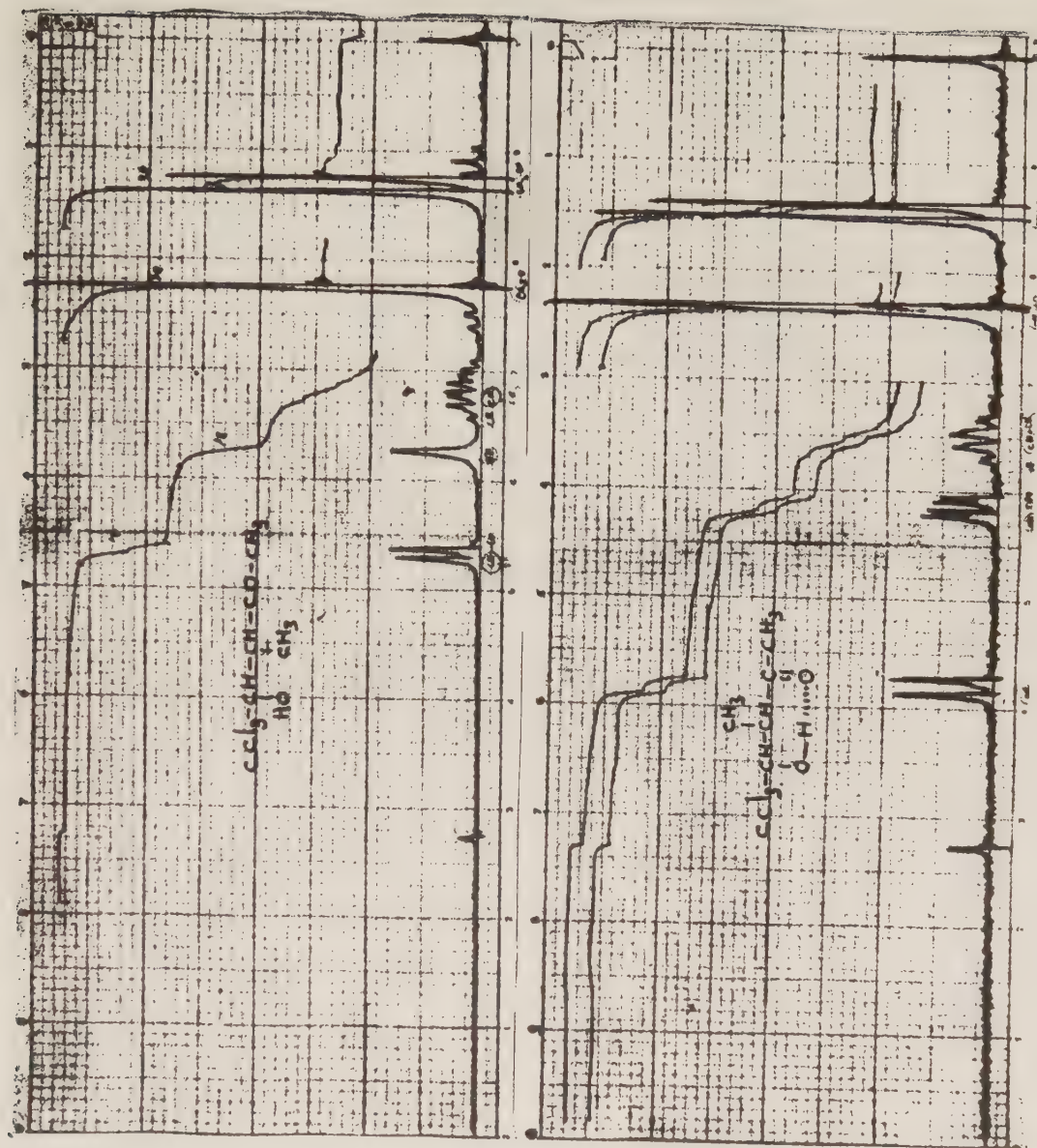
$\delta \text{ Hb} : 5,95 \text{ à } 6,45$

Le système AB_2 de $\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ présente un doublet et un triplet.

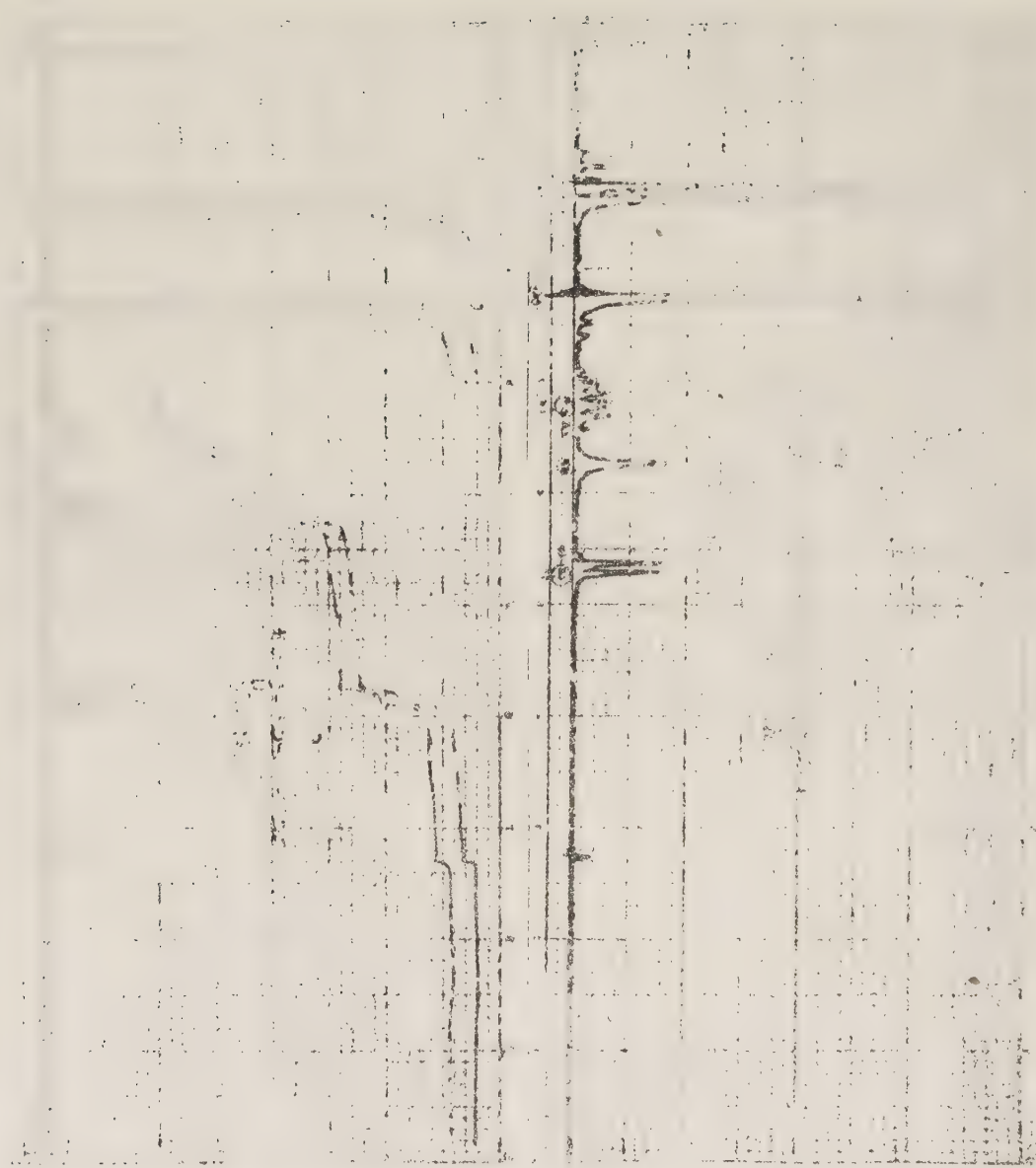
$\delta \text{ Ha} : 6,00 \text{ à } 6,08$

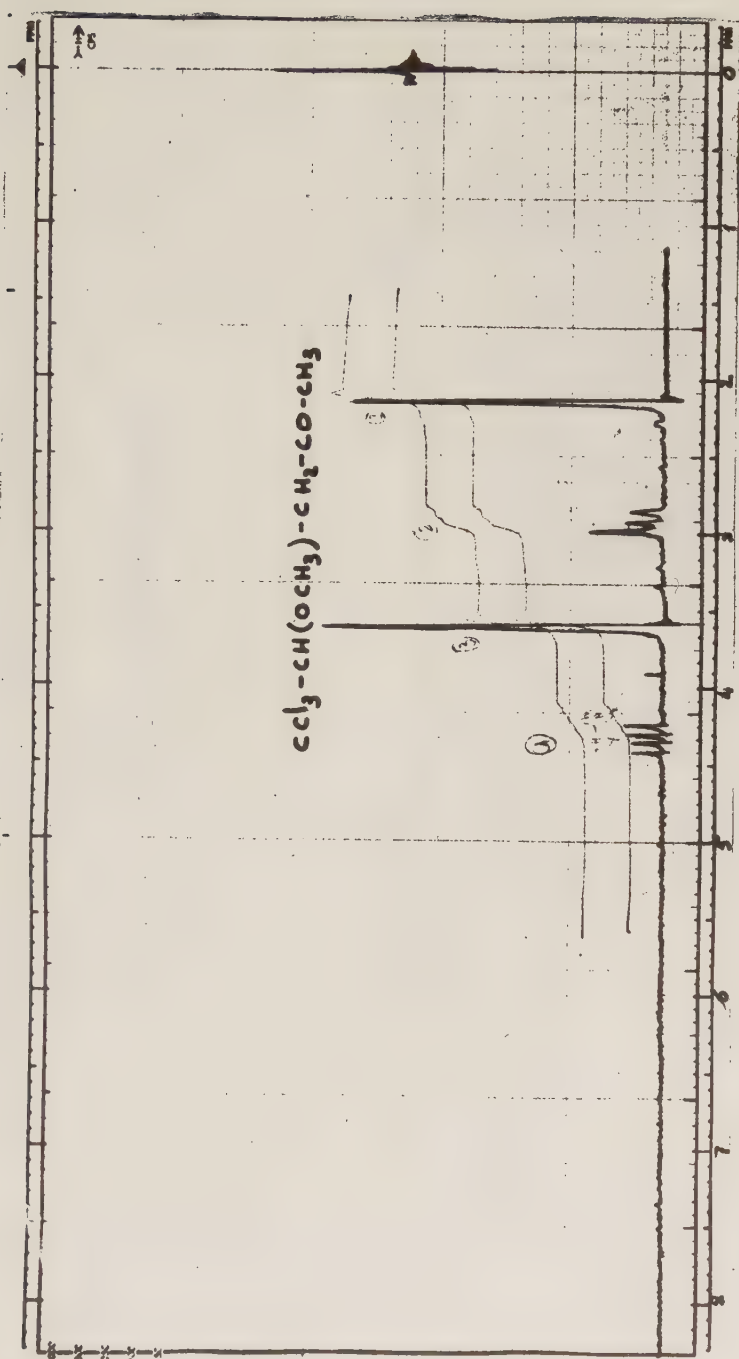
$\text{J} = 6 \text{ à } 7 \text{ Hz}$

$\delta \text{ Hb} : 8,00 \text{ à } 8,10$

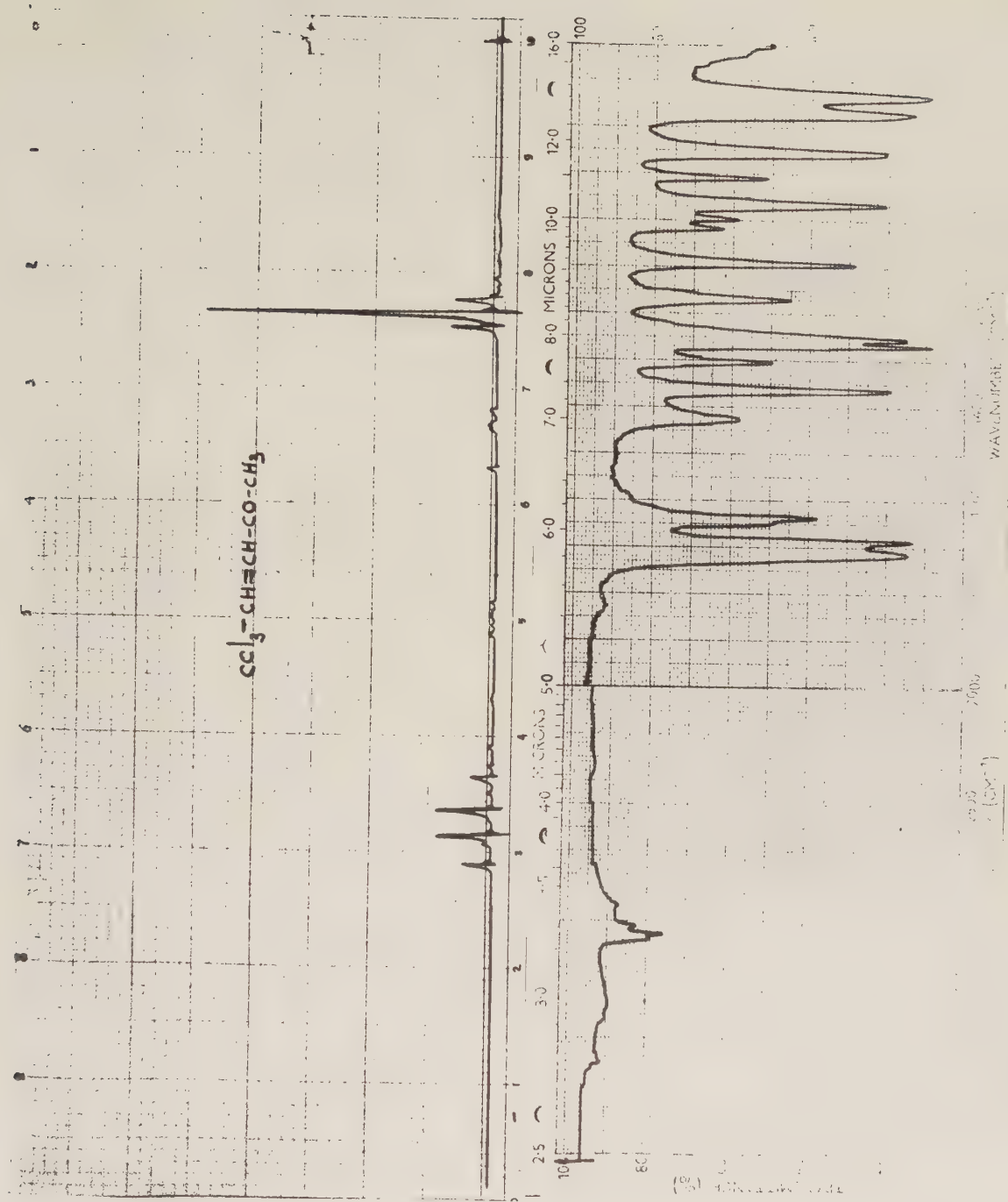


Spectres R.M.N. des deux trichloro-5,5,5 méthyl-3 pentanol-4 one-2

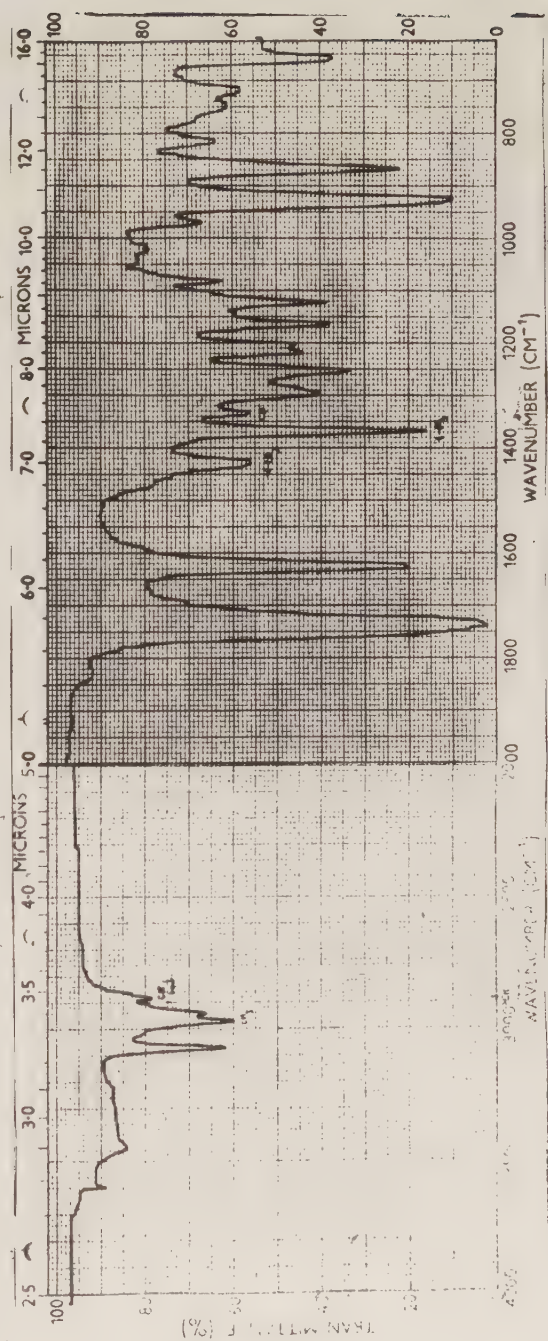
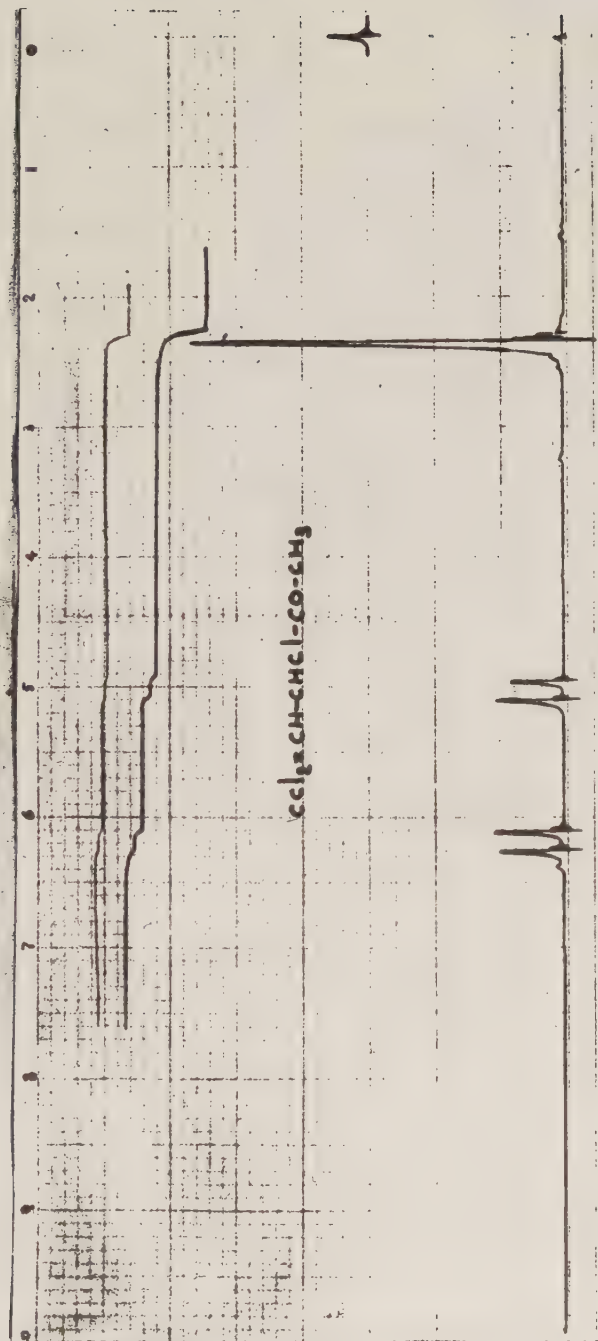




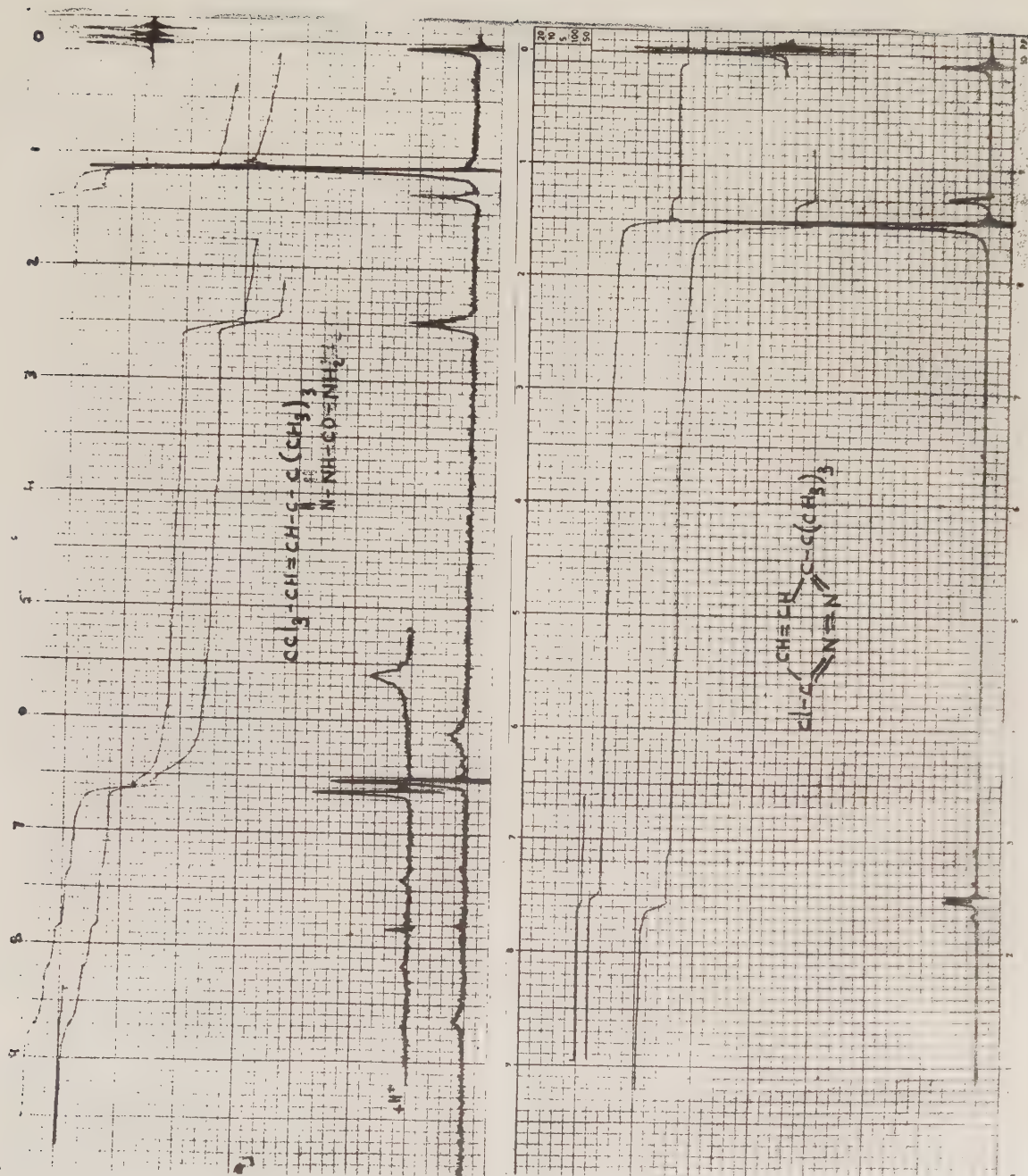
Spectre R.M.N. de la trichloro-5,5,5 méthoxy-4 pentanone-2



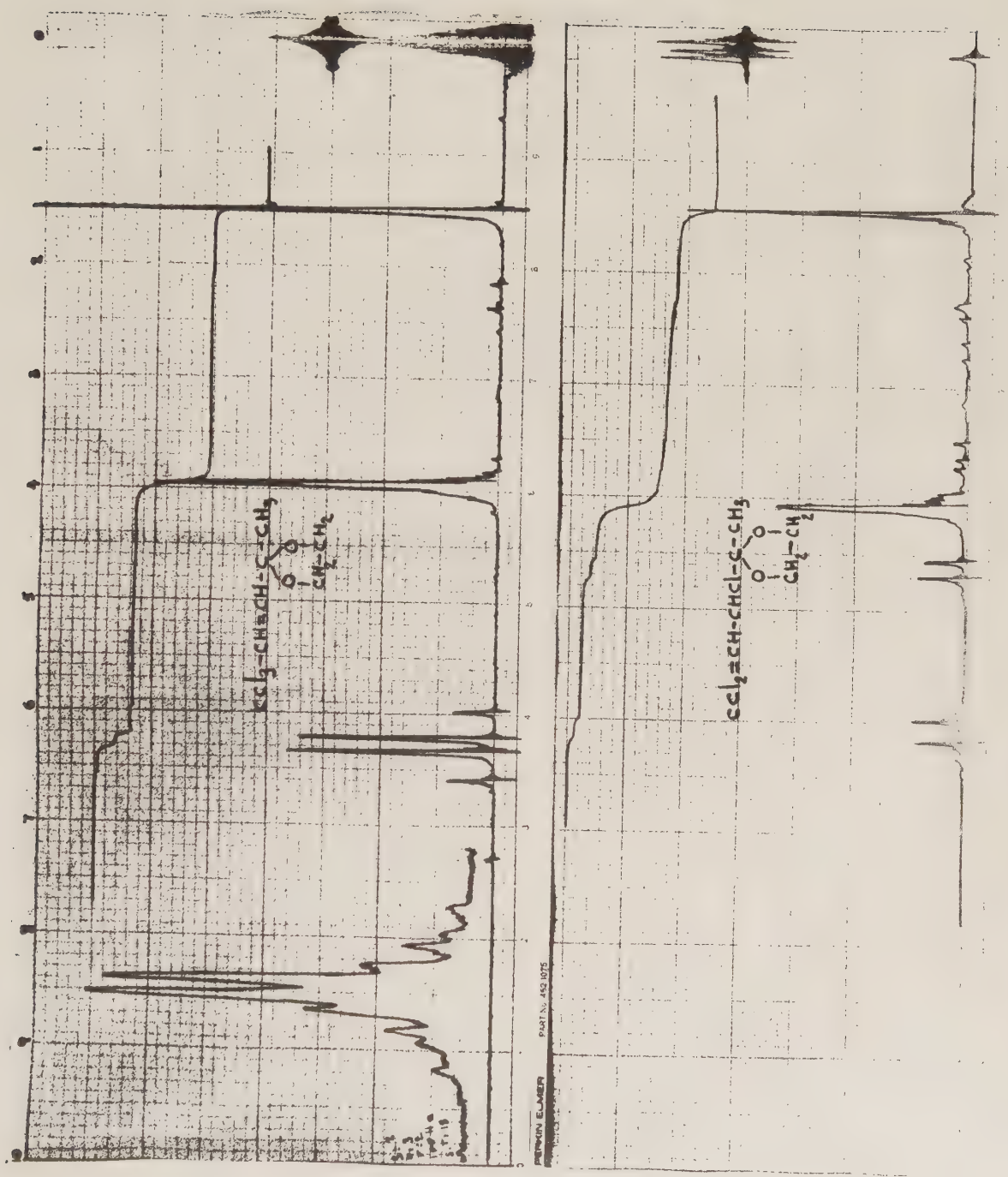
Spectres R.M.N. et I.R. de la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2



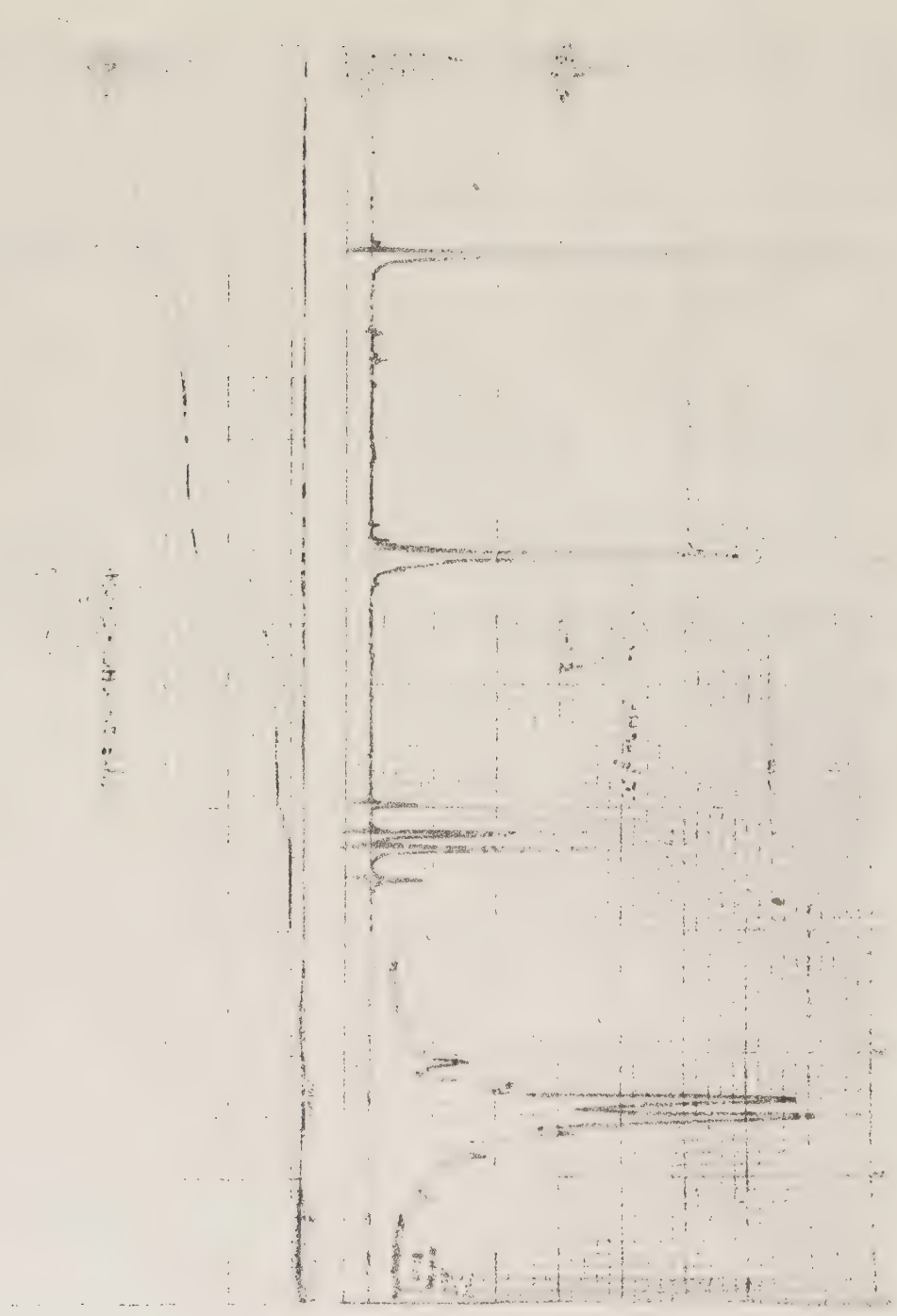
Spectres R.M.N. et I.R. de la trichloro-3,5,5 pentène-4 one-2



Spectres R.M.N. de la semicarbazone de la trichloro-6,6,6 diméthyl-2,2 hexène-4 one-3
 et de la tertibutyl-6 chloro-3 pyridazine



Spectres R.M.N. des (trichloro-5,5,5 propylène-1 yl)-2 dioxolanne-1,3
 et (trichloro-1,1,3 propylène-1 yl)-2 dioxolanne-1,3



LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX IDENTIFIES OU ISOLÉS (*)

Trichloro-3,5,5 pentène-4 one-2 (*)
Trichloro-5,5,5 méthoxy-4 pentanone-2 (*)
Trichloro-5,5,5 éthoxy-4 pentanone-2 (*)
Trichloro-5,5,5 propoxy-4 pentanone-2 (*)
Tétrachloro-5,5,5,5 pentanone-2 (*)
Trichloro-5,5,5 hydroxy-4 éthyl-3 pentanone-2 (*)
Trichloro-5,5,5 bromo-4 méthyl-3 pentanone-2 (*)
Trichloro-6,6,6 bromo-5 hexanone-3 (*)
Trichloro-1,1,1 bromo-2 heptanone-4 (*)
Trichloro-6,6,6 bromo-5 méthyl-2 hexanone-3 (*)
Trichloro-1,1,1 bromo-2 heptanone-4 (*)
Trichloro-1,1,1 bromo-2 méthyl-6 heptanone-4 (*)
Trichloro-6,6,6 hexène-4 one-3 (*)
Trichloro-1,1,1 heptène-2 one-4
Trichloro-6,6,6 méthyl-2 hexène-4 one-3 (*)
Trichloro-1,1,1 octène-2 one-4 (*)
Trichloro-1,1,1 méthyl-6 heptène- one-4 (*)
Trichloro-2,6,6 hexène-5 one-3
Trichloro-1,1,5 heptène-1 one-4 (*)
Trichloro-2,6,6 méthyl-2 hexène-5 one-3
Dichloro-6,6 méthyl-2 hexadiène-1,5 one-3
Trichloro-1,1,5 octène-1 one-4
Trichloro-1,1,5 méthyl-6 heptène-1 one-4 (*)
Dichloro-5,5 paratolyl-3 pentène-4 one-2 (*)
Trichloro-5,5,5 diéthylamino-4 pentanone-2
Trichloro-5,5,5 phényl-2 pentène-3 ol-2 (*)
Tétrachloro-1,1,1,4 phényl-4 pentène-2 (*)
Trichloro-3,5,5 phényl-2 pentène-4 ol-2 (*)
Trichloro-6,6,6 méthyl-3 hexène-4 ol-3
Trichloro-4,6,6 méthyl-3 hexène-5 ol-3 (*)
(Trichloro-3,3,3 propylène-1 yl)-2 méthyl-2 dioxolanne 1,3 (.)
(Trichloro-1,1,3 propylène-1 yl)-2 méthyl-2 dioxolanne 1,3 (.)

2,4 Dinitrophénylhydrazone de la trichloro-5,5,5 pentène-3 one-2 (*)
Semicarbazone de la dichloro-5,5 hydroxy-3 pentène-4 one-2 (*)
" dichloro-5,5 propoxy-3 pentène-4 one-2 (*)
" trichloro-5,5,5 méthoxy-4 pentanone-2 (*)
(et sa 2,4 DNPH)
" trichloro-5,5,5 éthoxy-4 pentanone-2 (*)
(et sa 2,4 DNPH)
" dichloro-5,5 méthoxy-3 méthyl-3 pentène-4 one-2 (*)
" trichloro-5,5,5 propoxy-4 pentanone-2 (*)
Tertiobutyl-6 chloro-3 pyridazine (*)

.....

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. KIRRMANN et R. JACOB Bull. Soc. chim. 1940 586
- (2) D. KUNDINGER et H. PLEDGER J. amer. chem. Soc. 1956 78 6098
— 6101
- (3) A. NESMEJANOV; ZAKARDIN et R. FREIDLINA
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 1956 16 111-114
- (4) J. COLONGE, G. DESCOTES et M. DUCARRE Bull. Soc. chim. 1968 4997
- (5) A. LE COQ et E. LEVAS C.R. Acad. Sci. Paris, 1967
- (7) C. PREVOST et KIRRMANN Bull. Soc. chim. 1931 49 226
- (8) A. NESMEJANOV, R. FREIDLINA et V. KOST
Tetrahedron 1957 1 241-247
- (9) J. RAY et R. VESSIERE Bull. Soc. chim. 1967 269
- (10) J. COLONGE et L. PICHAT Bull. Soc. chim. 1949 179
- (11) L. SZEKERES Gazz. chim. Ital. 1947 77 465-468
- (12) R. QUELET et J. ALLARD C.R. Acad. Sci. Paris 1940 5 7 215-223
- (13) H. MOUREU, P. CHOVIN et L. PETIT Bull. Soc. chim. 1956 1780
- (14) G. MORGAN et H. DREW J. chem. Soc. 1921 119 614
- (15) L. BOUVEAULT et R. LOCQUIN Bull. Soc. Chim. 1905 33 162
- (16) W. BAIRD et F. WILSON J. chem. Soc. 1926 2371-2374
- (17) J. CONANT et P. BARTLET J. amer. chem. Soc. 1932 54 2881
- (18) W. JENCKS J. amer. chem. Soc. 1959 81 475
1960 82 1773
- (19) O. RAEVSKII, R. SHADIGULLIN et P. KITAEV
Azometiny Str. Svoistva Primen. Mater. Simp. 1965 203-211
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 1966 170 (1) 114-117
- (20) A. NESMEJANOV et collab.
Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk. 1965 258-265
Zhur. Obshch. Khim. 1956 26 1070
- (21) E. CORDES et W. JENCKS J. amer. chem. Soc. 1962 84 826
- (22) E. KOHLER Amer. chem. 38 548
- (23) C. PREVOST Ann. Chim. 1928 10 (10) 121
- (24) J. VILLIERAS et B. CASTRO Bull. Soc. chim. 1970 1189
J. VILLIERAS Bull. Soc. chim. 1967 1520

- (25) L. ZAKARKIN, O. OKHLOBYSTIN et K. BILEVITCH
J. Org. chem. 1964 2 309
Tetrahedron 1965 4 881
Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk. 1964 1347
- (26) K. KRASSOUKI J. physico-chim. russe 1901 33 726
- (27) F. BREUSCH et H. KESKIN Arch. of Biochemistry 1948 18 305-312
- (28) F. CAUJOLLE, P. COUTURIER, et C. DULAURANS Bull. Soc. chim. 1950 19-22
- (29) G. MARCAS, A. MUNICIO et S. VEGA Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim.
Ser. B 1964 60 639
- (30) P. MASTAGLI et F. DE CHAMPS C.R. Acad. Sci. Paris 1970 270
1247-1249
- (31) R. FREYMANN Ann. Univ. Grenoble 1943 19 131-137
- (32) R. HEILMANN et collab. Bull. Soc. chim. 1947 M.946
1957 121-122
- (33) E. CATTELAN et P. CHABRIER Bull. Soc. chim. 1947 1101
- (34) W. RIED et W. KUNTSMANN Chem. Ber. 1967 100 (2) 605-610
- (35) G. EVANS et collab. J. chem. Soc. 1956 2757-2770
- (36) A. VOGEL Practical Organic Chemistry, 3^o Edition,
Longmans, Londres, 1962 p. 935
- (37) Y. GOUNELLE et J. JULIEN Bull. Soc. chim. 1968 2815
- (38) A. CARISTAN et H. BODOT Bull. Soc. chim. 1967 3227
- (39) J. KOSSANYI Bull. Soc. chim. 1965 704
- (40) W. DAVISON et P. CHRISTIE J. Chem. Soc. 1955 3389-3391
- (41) J. FABIAN M. LEGRAND et P. POIRIER Bull. Soc. chim. 1956 1499
-

